

**“Síntesis de fosfatos ácidos de aluminio mediante precipitación.
Aplicación en sistemas retardantes de llama.”**

Elena Palacios Zambrano

Memoria para optar al grado de Doctor en Química

Directores:

Dr. Miguel Ángel Rodríguez Barbero

Dr. Antonio Heliodoro De Aza Moya



Instituto de Cerámica y Vidrio
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2012

Los autores de este trabajo agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación del proyecto CENIT-DOMINO (programa INGENIO 2010). Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, por permitir la realización de la presente tesis doctoral.

Elena Palacios Zambrano quiere expresar su agradecimiento al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por la concesión de la Beca Predoctoral JAE (JAEPRe-08).

Uno de los principales problemas que presentan los polímeros sintéticos es su elevada inflamabilidad. En concreto, el recubrimiento de cables eléctricos es uno de los campos en los que se requiere que el material posea carácter retardante de llama. En general, los aditivos retardantes de llama suelen ser hidróxidos metálicos pero debido a los altos porcentajes que se precisan, para obtener las propiedades frente al fuego deseadas, provocan un empeoramiento en el procesamiento y en las propiedades mecánicas. Debido a esto, en los últimos años ha surgido un nuevo tipo de materiales llamados nanocompuestos, los cuales son capaces de evitar algunas de las desventajas de los sistemas retardantes de llama tradicionales. Una de las nanocargas que más se están estudiando son las arcillas de tipo silicato laminar o pseudolaminar. El uso de estas nanoarcillas dificulta el proceso de combustión y mejora la integridad de la capa de carbonilla que se forma durante el quemado. Por otro lado, los compuestos basados en fósforo son empleados habitualmente en sistemas retardantes de llama, debido a que producen ácido fosfórico que condensa dando lugar a fases condensadas y a la liberación de agua que diluyen la mezcla combustible y favorece la formación de la capa protectora del material.

En esta memoria de tesis doctoral se recoge el estudio realizado acerca de la síntesis de fosfato ácido de aluminio, mediante precipitación homogénea y heterogénea (sobre una arcilla -sepiolita-), como posible agente con propiedades retardantes de llama.

En el capítulo 1 se introduce la problemática de las reacciones mediante precipitación, debido a la cantidad de factores que afectan en las propiedades finales de los productos. Posteriormente se hace una breve revisión de los fosfatos metálicos y, en concreto, de los fosfatos de aluminio, para seguir con los parámetros que afectan específicamente a la síntesis mediante precipitación de los fosfatos. La última parte de la introducción se centra en los sistemas retardantes comúnmente empleados.

En el capítulo 2 se presenta el objetivo general y los objetivos parciales que persigue el trabajo.

La metodología experimental seguida, así como las técnicas de caracterización empleadas, se describen en el capítulo 3.

En el capítulo 4 se aborda el estudio de la síntesis homogénea mediante precipitación en medio acuoso del fosfato ácido de aluminio. Mediante el estudio de los parámetros de síntesis se ha observado que éstos afectan de manera significativa al fosfato que se forma y que, en función de los parámetros elegidos, se pueden diseñar fosfatos con diferente grado de acidez, cristalinidad y diferentes tamaños de partícula en función de los requerimientos finales. Estos fosfatos sintetizados, debido a que presentan grupos hidroxilo, polimerizan mediante condensación proporcionando mejoras en las propiedades retardantes de llama del material polimérico final. Estas mejoras se deben a la liberación de gases que diluyen la mezcla combustible durante el quemado del polímero y a la formación de un polímero inorgánico, a temperaturas relativamente bajas (en torno a 400°C), la cual permite obtener una estructura consolidada que proporciona integridad al sistema.

En el capítulo 5 se aborda la síntesis heterogénea de fosfato ácido de aluminio sobre sepiolita. Ésta actúa como soporte que favorece la dispersión de las nanopartículas soportadas y permite controlar el tamaño de las mismas, además de actuar como vehículo para su incorporación al compuesto polimérico. Se ha evidenciado la formación de un recubrimiento cerámico homogéneo de fosfato sobre las fibras de sepiolita. El mecanismo mediante el cual se forma el recubrimiento cerámico se propone como un proceso de migración-coalescencia de las nanopartículas de fosfato sobre la sepiolita asistida por fase líquida.

En el capítulo 6 se presenta el comportamiento mecánico e ignífugo del fosfato ácido soportado sobre sepiolita, el cual se ha incorporado a una formulación de polímero comúnmente empleada en la formación de recubrimientos de cables. Los nanocompuestos se han caracterizado mecánicamente y cumplen los requerimientos mecánicos para este tipo de materiales tanto de carga como de alargamiento a rotura. También se han caracterizado mediante ensayos de cono calorimétrico y se ha observado cómo, con respecto a las formulaciones de referencia, los materiales propuestos presentan mejoras en el pico de HRR (velocidad de liberación de calor) y THR (calor total liberado). Además, estos materiales muestran mayores tiempos de ignición y la formación de una capa de carbonilla bastante estable al finalizar estos ensayos.

Por último, se presentan las conclusiones más relevantes derivadas de este trabajo.

El procedimiento experimental de precipitación heterogénea del fosfato monobásico de aluminio sobre una arcilla ha dado lugar a la presentación de una patente española: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS ORDENADAS JERÁRQUICAMENTE DE FOSFATOS INORGÁNICOS SOBRE FILOSILICATOS". Nº de solicitud: 201132063. Este trabajo se ha llevado a cabo en el marco del proyecto CENIT-DOMINO en colaboración con la empresa TOLSA.

El fosfato ácido soportado sobre sepiolita incorporado a una formulación de polímero comúnmente empleada en la formación de recubrimientos de cables ha dado lugar al desarrollo de un tipo de cables especiales con protección frente al fuego que están ya siendo empleados en la industria ferroviaria, y en proceso de protección mediante la solicitud de otra patente, en este caso por parte de la empresa GENERAL CABLE: "COMPOSICIÓN CERAMIFICABLE PARA CABLES DE ENERGÍA Y/O TELECOMUNICACIONES". Nº de solicitud: 201132090.

Así mismo, el trabajo presentado en esta memoria ha dado lugar, hasta el momento, a las siguientes publicaciones:

- "Synthesis of amorphous acid iron phosphate nanoparticles": E.Palacios, P. Leret, J. F. Fernández, A. H. De Aza, M. A. Rodríguez. Journal of Nanoparticle Research., Enviado para publicación.
- "Heterogeneous Synthesis of Aluminium phosphate nanoparticles on Sepiolite". E.Palacios, P. Leret, J. F. Fernández, A. H. De Aza, M. A. Rodríguez. Ceramics International. Enviado para publicación.

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Síntesis mediante precipitación.	5
1.1.1. Descripción del proceso de precipitación de sales parcialmente solubles.	10
1.1.1.1. Nucleación.	11
1.1.1.2. Crecimiento de los cristales.	13
1.1.1.3. Agregación.	14
1.1.1.4. Ostwald ripening.	14
1.1.2. Formación de partículas cerámicas.	15
1.1.2.1. Mecanismos controlados por la difusión del soluto.	15
1.1.2.2. Mecanismos controlados por la agregación.	16
1.1.2.3. Mecanismos complejos.	17
1.1.3. Características de los precipitados. Cristalinidad, morfología y tamaño.	18
1.1.4. Parámetros que influyen en la síntesis mediante precipitación.	19
1.2. Fosfatos inorgánicos.	24
1.2.1. El fosfato de aluminio.	25
1.2.2. Química del ácido ortofosfórico. Fosfatos.	26
1.2.2.1. Fosfatos ácidos y fosfatos condensados	28
1.2.3. Síntesis de fosfatos mediante precipitación	29
1.2.4. Evolución térmica de los fosfatos.	33
1.2.4.1. Evolución térmica de los fosfatos ácidos.	35
1.3. Retardantes de llama.	39
1.3.1. Proceso de combustión y retardantes de llama.	39
1.3.1.1. Sistemas retardantes de llama.	42
1.3.1.2. Aditivos retardantes de llama.	43
1.3.2. Nanocompuestos como agentes retardantes de llama.	45

1.3.2.1.	Nanocargas inorgánicas.	46
1.3.2.1.1.	Sepiolita.	47
1.3.2.1.2.	Fosfatos.	48
1.4.	Bibliografía.	52
2.	Objetivos.	65
3.	Metodología Experimental.	69
3.1.	Metodología de trabajo.	71
3.2.	Procedimiento experimental.	74
3.2.1.	Síntesis homogénea de fosfato ácido de aluminio.	74
3.2.2.	Síntesis heterogénea de fosfato ácido de aluminio sobre sepiolita.	75
3.3.	Técnicas de caracterización.	79
3.3.1.	Análisis químico.	79
3.3.1.1.	Fluorescencia de Rayos X (FRX).	79
3.3.1.2.	Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES, <i>Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry</i>).	80
3.3.2.	Difracción de Rayos X (DRX).	81
3.3.3.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).	82
3.3.4.	Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido bajo giro en ángulo mágico (MAS-RMN).	82
3.3.5.	Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG).	85
3.3.6.	Microscopía de Calefacción y Dilatometría Óptica (MC).	86
3.3.7.	Superficie Específica (Se).	86
3.3.8.	Porosimetría de Hg.	87
3.3.9.	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC).	88

3.3.10.	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).	89
3.4.	Tratamiento de errores.	90
3.5.	Bibliografía.	92
4.	Síntesis homogénea de fosfatos ácidos de aluminio mediante precipitación	93
4.1.	Metodología experimental.	95
4.2.	Resultados y discusión.	98
4.2.1.	Síntesis del fosfato monobásico de aluminio FMA10A.	98
4.2.2.	Influencia de la dilución en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-D.	119
4.2.3.	Influencia de la concentración del agente precipitante en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA1A.	125
4.2.4.	Influencia de la temperatura de reacción en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-T.	129
4.2.5.	Influencia del pH de reacción en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-pH3.	135
4.2.6.	Influencia del pH de reacción en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-pH6.	142
4.2.7.	Influencia del tipo de agente precipitante en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10S.	150
4.3.	Consideraciones parciales.	160
4.4.	Bibliografía.	162
5.	Síntesis heterogénea de fosfatos ácidos de aluminio	167
5.1.	Procedimiento experimental.	170
5.2.	Caracterización del compuesto SepFMA-OM.	173
5.3.	Evolución térmica de Sep-FMA.	181
5.4.	Influencia del agente precipitante en la síntesis del compuesto SepFMA.	189

5.5.	Formación del recubrimiento cerámico de fosfato de aluminio sobre la sepiolita.	200
5.6.	Comportamiento termomecánico del fosfato soportado sobre sepiolita.....	206
5.7.	Consideraciones parciales.....	208
5.8.	Bibliografía.	209

6. Incorporación del fosfato de aluminio como retardante de llama a un material polimérico. Comportamiento mecánico e ignífugo211

6.1.	Introducción.	213
6.2.	Caracterización de las propiedades retardantes de llama de los materiales. ..	215
6.2.1.	Índice Límite de Oxígeno (LOI Limiting Oxygen Index).	216
6.2.2.	Ensayo UL 94	217
6.2.3.	Cono calorimétrico.....	218
6.3.	Procedimiento experimental.	220
6.4.	Resultados y discusión.	221
6.4.1.	Comportamiento mecánico e ignífugo del fosfato ácido de aluminio soportado sobre sepiolita en formulaciones basadas en EVA.	222
6.4.1.1.	EVA + SepFMA.....	222
6.4.1.2.	EVA+SepFMA+ATH.....	230
6.4.1.3.	Sinergia con polifosfato amónico.....	246
6.4.1.4.	Consideraciones parciales.....	252
6.5.	Aplicación industrial: Desarrollo de cables especiales con propiedades retardantes de llama.	253
6.6.	Bibliografía.	258

CONCLUSIONES261

CAPÍTULO 1

Introducción

El uso de los materiales poliméricos en nuestra vida cotidiana se ha extendido de manera notoria en los últimos años para diversas aplicaciones. Sin embargo, uno de los principales problemas que presentan los polímeros sintéticos es su elevada inflamabilidad. En concreto, el recubrimiento de cables eléctricos es uno de los campos en los que se requiere que el material posea un carácter retardante de llama. En general los aditivos retardantes de llama suelen ser hidróxidos metálicos, pero debido a los altos porcentajes que se precisan para obtener las propiedades deseadas frente al fuego, provocan un empeoramiento en el procesamiento y en las propiedades mecánicas.

Debido a esto, en los últimos años ha surgido un nuevo tipo de materiales llamados nanocompuestos, capaces de evitar muchas de las desventajas de los sistemas retardantes de llama tradicionales. Unas de las nanocargas que más se están estudiando en la actualidad son las arcillas de tipo silicato laminar o pseudolaminar. El uso de estas nanoarcillas dificulta el proceso de combustión y mejoran la integridad de la capa de carbonilla que se forma durante el quemado.

Por otro lado, los compuestos basados en fósforo, tanto orgánicos como inorgánicos, son empleados habitualmente en sistemas retardantes de llama debido a que producen fases condensadas y liberación de agua. Estas características hacen que se diluya la mezcla combustible y favorece la formación de la capa protectora del material.

En este sentido, se sabe que los fosfatos metálicos son empleados en multitud de aplicaciones y que, en concreto el de aluminio, se emplea desde hace años en materiales refractarios debido a la estabilidad tanto térmica como química que presenta.

El punto de partida de este trabajo de investigación fue la búsqueda de un material nanométrico con características retardantes de llama. Conociendo las propiedades del fosfato de aluminio se pensó que podría ser un buen candidato para ser empleado como aditivo inorgánico para este tipo de compuestos. El principal problema de emplear materiales nanométricos es la alta tendencia a la aglomeración que presentan por lo que, en este sentido, se optó por emplear un soporte para favorecer su dispersión y así mejorar el comportamiento ignífugo del material final. El soporte elegido, como se detallará más adelante, fue la sepiolita.

Los métodos de síntesis que se emplean en la formación de los fosfatos llevan siendo estudiados durante mucho tiempo con el fin de ser optimizados para obtener polvos con las características deseadas. Uno de los métodos más empleados es la síntesis mediante precipitación, debido a que presenta, como se verá, ventajas con respecto a los métodos de síntesis en estado sólido o en fase vapor. Sin embargo, uno de los mayores problemas de las reacciones de precipitación es el elevado número de parámetros que influyen y que, por tanto, se necesitan controlar con el fin de obtener los productos deseados.

La introducción de esa memoria se ha dividido en tres bloques. La primera parte comprende una revisión de la síntesis de materiales inorgánicos mediante precipitación y de los parámetros que influyen en la misma de manera general. Posteriormente, se presenta otra parte centrada en los fosfatos inorgánicos, para llegar a los de aluminio y continuar con la síntesis mediante precipitación de los fosfatos. Por último, se expone de manera general la problemática que existe en cuanto al comportamiento frente al fuego de los materiales poliméricos, los procesos que tienen lugar cuando entran en contacto con la llama y las diferentes cargas inorgánicas que se suelen emplear, en concreto, en los materiales poliméricos para recubrimientos de cables especiales contra el fuego.

1.1. Síntesis mediante precipitación.

Los polvos cerámicos han sido y siguen siendo empleados en una gran cantidad de aplicaciones. El desarrollo de nuevas tecnologías, y los requerimientos de la tecnología actual, han obligado a los investigadores a buscar, desarrollar u optimizar procesos de síntesis que permitan obtener polvos de alta pureza química, con tamaño, distribución de tamaño y morfología específica.

En los últimos años, los métodos de síntesis denominados “suaves” y en disolución^[1], como la síntesis mediante precipitación, los métodos hidrotermales o los procesos sol-gel^[2], destinados a preparar materiales inorgánicos, están ganando interés debido a que permiten preparar polvos de elevada pureza a bajas temperaturas. Además, en general son medioambientalmente respetuosos y de bajo coste, características que los convierten en métodos idóneos para preparar este tipo de materiales a escala industrial^[2].

La síntesis mediante precipitación no es un proceso trivial, debido a la cantidad de parámetros que influyen en la misma. Así lo demuestran numerosos libros y revisiones bibliográficas en las cuales se profundiza en los mecanismos de este tipo de reacciones^[3-6]. Aún así, en esta tesis, se pretende hacer una revisión de los fundamentos en los cuales se basa el proceso, de manera resumida, pero haciendo hincapié en los aspectos que se han considerado más relevantes.

Frente a las reacciones en fase sólida y fase vapor, las partículas obtenidas por procesos de precipitación presentan las siguientes ventajas:

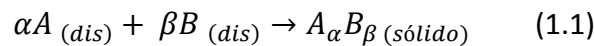
- Elevada homogeneidad.
- Superficies muy activas.
- Posibilidad de controlar las características morfológicas y estructurales.
- Posibilidad de sintetizar grandes cantidades.
- Y bajo coste a nivel industrial

En un proceso de precipitación se produce la formación de una o más fases, de composición diferente, a partir de un sistema original constituido por una sola fase

homogénea. La definición precisa del proceso de precipitación es difícil de establecer debido a que se engloba dentro de un proceso más general: el proceso de cristalización. El proceso de precipitación se puede considerar como una cristalización rápida consecuencia de la elevada sobresaturación a la que se produce^[4].

En general, la obtención de partículas sólidas mediante precipitación desde una disolución se puede considerar como un proceso en dos etapas: la formación de los núcleos de precipitación y el crecimiento posterior de esos núcleos^[7].

La reacción esquematizada que tiene lugar durante la precipitación es:



donde se omiten las cargas de los iones. Para sales parcialmente solubles, la constante de equilibrio de la reacción 1 es:

$$K_{eq} = \frac{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}{[A_{\alpha}B_{\beta}]} \quad (1.2)$$

siendo [A] y [B] las respectivas concentraciones y el producto de solubilidad, K_{sp} , viene definido por:

$$K_{sp} = a_{Ae}^{\alpha} b_{Be}^{\beta} \quad (1.3)$$

donde a_{Ae} y b_{Be} son las actividades molares en equilibrio de los iones A y B respectivamente.

La teoría clásica de nucleación exige sobrepasar una barrera de energía para la formación de un núcleo estable de una nueva fase, la cual se expresa físicamente como una sobresaturación crítica. La sobresaturación, S , viene definida como la relación entre el producto de las actividades y el producto de solubilidad termodinámico de la respectiva sal^[8]:

$$S = \exp\{(\mu(a) - \mu(a_s))/RT\} \quad (1.4)$$

siendo μ el potencial químico (la variación de energía libre que experimenta un sistema al adicionarle un mol de una especie que no tiene carga eléctrica)^[9] y siendo a y a_s las actividades del soluto en la disolución sobresaturada y en equilibrio, respectivamente.

Para formar un mol de $A_\alpha B_\beta$ (sólido) se requerirá un cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG_m , igual a:

$$\Delta G_m = -RT \ln(I_p/K_{sp}) \quad (1.5)$$

donde I_p representa el producto de la actividad iónica, $I_p = a_A^\alpha a_B^\beta$, y ΔG_m se puede considerar como la fuerza conductora para la formación del cristal. Comparando los valores de I_p y el de K_s se pueden presentar tres posibles estados de saturación de una disolución con respecto a un sólido^[10]:

$I_p > K_{sp}$	Sobresaturación
$I_p = K_{sp}$	Equilibrio, saturado
$I_p < K_{sp}$	Por debajo de la saturación

Si se toma la razón de saturación, S_n , como:

$$S_n = (I_p/K_{sp})^{1/v} \quad (1.6)$$

con v representando el número total de iones en la fórmula química unitaria, $v = \alpha + \beta$. La fuerza conductora del proceso se podría expresar entonces como^[11]:

$$\Delta G_c = \frac{\Delta G_m}{v} = -RT \ln S_n \quad (1.7)$$

Cuando $S_n > 1$, ΔG_c es negativa, la disolución está sobresaturada y se forma el precipitado. Pero si $S_n < 1$, ocurre la reacción inversa, la redisolución, en la disolución que se encuentra por debajo de la saturación.

La sobresaturación juega un papel importante tanto en la nucleación como en el crecimiento de estos núcleos. En las precipitaciones realizadas en lotes, comúnmente realizadas en los trabajos de laboratorio, S varía con el tiempo durante la creación de la

fase sólida y según sea esta variación de S dominarán diferentes mecanismos de crecimiento^[12].

Existen diferentes maneras de sobresaturar una disolución^[13]:

- Variar la temperatura de la disolución.
- Fraccionar el sistema, a través de evaporación o “cristalización del solvente” (sobreenfriamiento).
- Por reacción química al añadir otras disoluciones.
- Adicionar un disolvente de baja capacidad de solvatación.

El proceso de precipitación involucra una serie de etapas que se representan esquemáticamente en las **figuras 1.1** y **1.2**. El intervalo de tiempo dentro del cual se producen los procesos de precipitación (**figura 1.1**) puede variar desde unos pocos segundos hasta incluso meses o años.

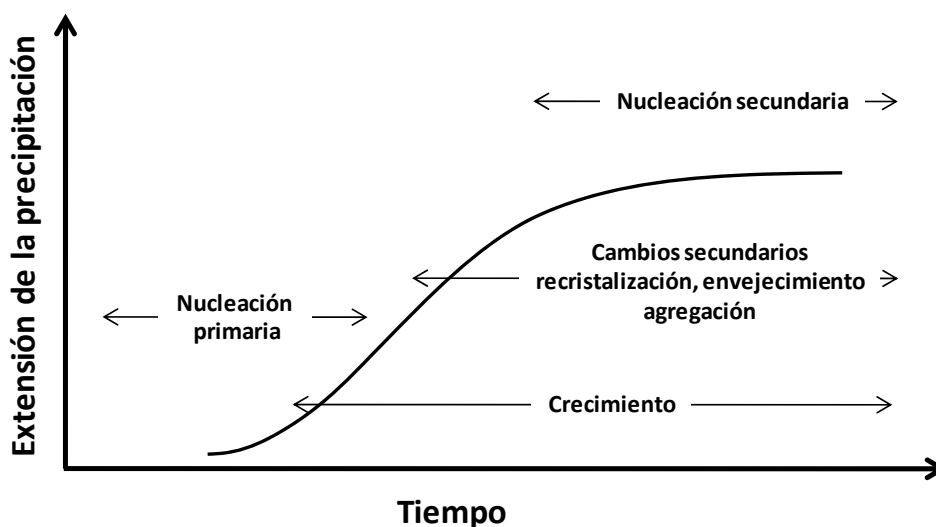


Figura 1.1. Procesos cinéticos involucrados en la precipitación^[4].

Los procesos de precipitación pueden iniciarse por formación de embriones que alcanzan el carácter de núcleos o por nucleación sobre impurezas (semillas) (**Figura 1.2**). Estos núcleos crecen hasta formar cristalitos que pueden ser observados. Esta etapa de crecimiento puede estar acompañada por la formación de nuevos núcleos lo que

ocasiona la conformación de grupos de cristales con diferente tamaño. Aparentemente, esta sería la última etapa del proceso, pero si se deja evolucionar al sistema durante un tiempo suficientemente largo, es posible que los pequeños cristalitas se disuelvan y los grandes crezcan.

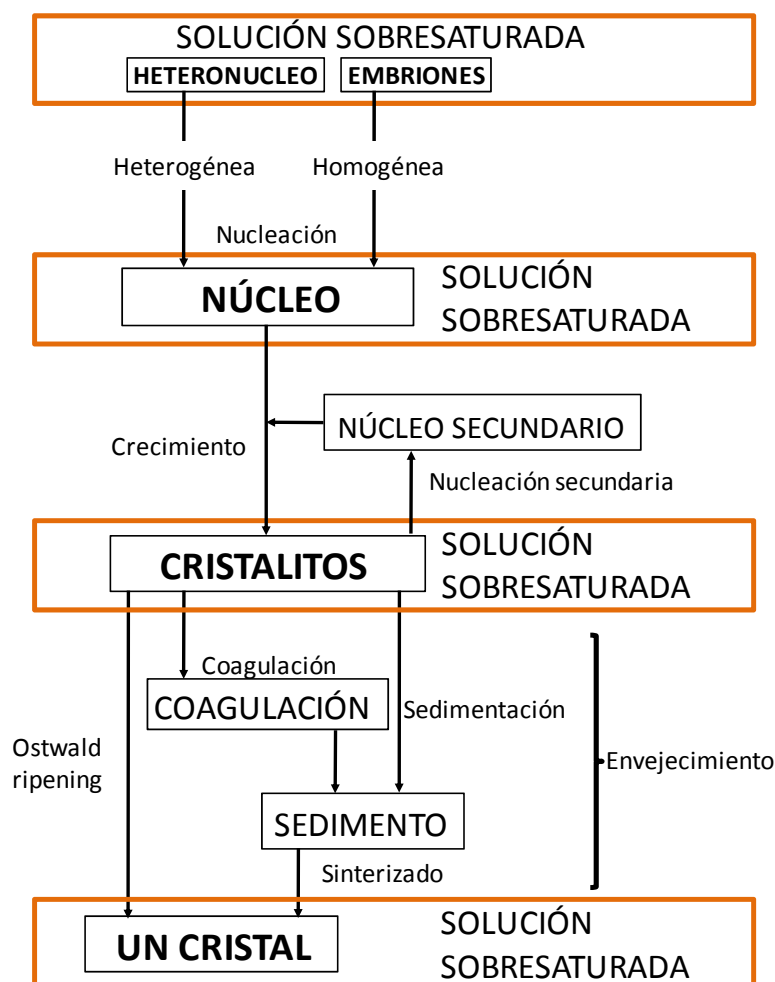


Figura 1.2. Esquema general del proceso de precipitación^[14].

Las propiedades del precipitado final estarán determinadas por la velocidad de las distintas etapas individuales, que dependen de las condiciones experimentales: concentración inicial de los reactivos, pH, intensidad o fuerza iónica, aditivos empleados, temperatura, etc. Debido al número de variables involucradas en el proceso, una aproximación sistemática al resultado esperado se convierte en una tarea complicada.

1.1.1. Descripción del proceso de precipitación de sales parcialmente solubles.

Para obtener una fase sólida a partir de una disolución, se parte comúnmente de una fase líquida ópticamente homogénea que se agita continuamente con el fin de garantizar homogeneidad e isotropía en su interior. Así, en este momento, se alcanzará la estructura ideal de líquido (EIL). La disolución, entonces, estará constituida por átomos, moléculas e iones complejos enlazados con moléculas del disolvente y/o con otros constituyentes de la disolución. Durante el proceso de precipitación se persigue la transición de una estructura ideal de líquido (EIL) a una estructura ideal de sólido (EIS), la cual ocurre rara vez de forma espontánea^[13]. La EIS corresponde al momento en el cual, en el sistema existen pequeñas partículas de sólido, normalmente con dimensiones nanométricas, que pueden presentar patrones reticulares regulares de largo alcance (cristales) o de orden local (amorfos).

Dada la gran cantidad de variables involucradas en el proceso de precipitación, es necesario considerar cinco estados que pueden ocurrir durante el desarrollo del proceso de transición entre EIL y EIS. Estos estados se corresponden con^[15]:

1. Producción de complejos mono o polinucleares.
2. Formación de embriones.
3. Formación de los núcleos de la fase sólida (nucleación).
4. Formación de partículas primarias.
5. Agregación secundaria o formación de estructuras secundarias.

En el primer estado, la disolución se encuentra en una condición de saturación que viene determinada por la concentración del precursor del catión a precipitar disuelto en ella. La adición a la disolución de un agente precipitante, por ejemplo una base, varía la concentración de las especies químicas iniciales por la formación de nuevas especies debido a las reacciones que ocurren en el sistema. Estas nuevas especies pueden ser asociaciones de iones y moléculas, complejos de los iones individuales y/o monómeros.

A continuación se formarán, bajo ciertas condiciones de concentración de las especies y de pH de la disolución, los embriones. Estos agregados se forman y se

redisuelven fácilmente hasta que alcanzan un “tamaño crítico”, conformándose así los núcleos de la fase sólida. Estos núcleos son unidades básicas capaces de crecer debido a que ya poseen una red cristalina.

Cuando el crecimiento de los núcleos disminuye o se detiene, ya sea debido a la disminución de la cantidad de unidades de crecimiento, consecuencia de la elevada concentración de núcleos, o sea debido a la aparición de otro proceso que compita por la generación y distribución de especies superficiales específicas, el sistema está representado por un conjunto de partículas primarias de dimensiones coloidales.

Las estructuras secundarias, generadas al finalizar el proceso de precipitación, se pueden formar a través de la coagulación o floculación de partículas primarias. El fenómeno de agregación es muy frecuente y por esto, en ocasiones, es muy difícil distinguir entre partículas crecidas a partir de un monocristal y las obtenidas por coagulación o floculación de cristalitos. Si la agregación ocurre al azar, se obtienen estructuras secundarias tipo esponja. Si los agregados están constituidos por cristalitos, estructuras tipo mosaico, y si es por recristalización, el agregado adquiere la apariencia de cristal homogéneo^[13].

1.1.1.1. Nucleación.

Como se ha indicado, las especies químicas que se forman en el sistema sobresaturado, debido a cambios en composición y/o temperatura por ejemplo, interaccionan entre sí para formar agrupaciones que pueden ir disolviéndose y volviéndose a reagrupar. Estas agrupaciones son los “embriones” de la fase sólida. Si la concentración de los iones complejos, las especies polinucleares y/o los polímeros de pocas unidades es bastante alta, las agrupaciones llegan a ser lo suficientemente grandes para alcanzar un tamaño crítico y consolidar los núcleos, los cuales son unidades irreversibles que crecen espontáneamente^[13].

El primer paso hacia la formación de los núcleos es la agrupación de las especies químicas a través de enlaces tipo Van der Waals y puentes de hidrógeno. En el caso de especies iónicas se pueden presentar dos posibilidades: (a) que se forme un “ensamble”

pequeño del cristal, con enlaces fuertes, cuyo modelo es considerando “un embrión en una cavidad” o (b) que se conforme una agrupación difusa de iones solvatados, virtualmente iguales a su estado inicial, y con enlaces débiles^[3]. Los esquemas de las agrupaciones iónicas se muestran en la **figura 1.3**.

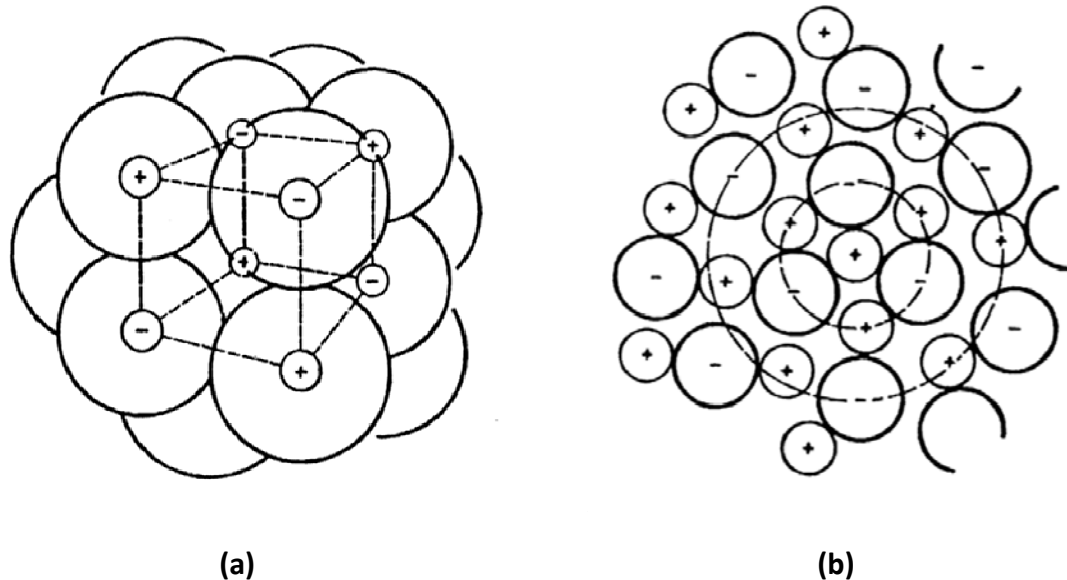
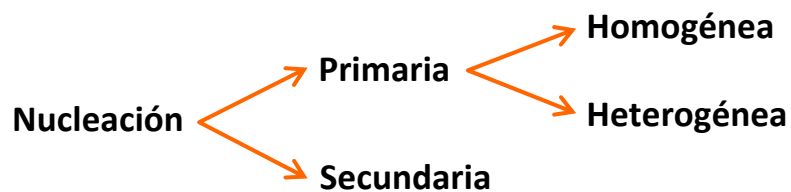


Figura 1.3. Esquemas de agrupaciones iónicas en el sistema. (a) Modelo del “embrión en una cavidad”. (b) Agrupación difusa^[15].

Si bien la descripción teórica de la nucleación depende del mecanismo responsable de la formación de los núcleos, los diferentes mecanismos se pueden esquematizar así:



En la nucleación primaria la nueva fase sólida no está influenciada por la que se va formando, mientras que en la nucleación secundaria la nueva fase sólida inicia su formación condicionada por la presencia de partículas de la misma fase en el sistema sobresaturado.

En la nucleación homogénea no se requiere la presencia de otra fase sólida en el sistema. El modelo clásico indica que los núcleos se forman por la unión gradual de las especies químicas que existen en él. Así mismo, en la nucleación heterogénea, la formación de las nuevas partículas de fase sólida está catalizada por la presencia de una fase sólida externa o semillas. Estas semillas catalizan el proceso de nucleación debido a que se reduce el valor de la barrera de energía del proceso^[3,4,16]. Desde el punto de vista cualitativo, si la superficie del sustrato sólido (semilla) coincide con la estructura cristalina de la fase sólida que precipita, la energía de la intercara entre los dos sólidos es más pequeña que la energía de la intercara entre el cristal y la disolución por lo que la nucleación puede ocurrir sobre la superficie del sustrato a valores de saturación bajos^[15].

1.1.1.2. Crecimiento de los cristales.

Los dos mecanismos básicos de aumento de los núcleos formados durante la precipitación son el crecimiento y la agregación. El crecimiento se da por la deposición de iones o partículas sobre la superficie de la partícula, mientras que la agregación se produce cuando las partículas coloidales se adhieren entre ellas^[17].

Aún después de que los núcleos hayan precipitado, en el seno del sistema existen especies químicas, componentes del precipitado, que no han reaccionado y que se pueden adsorber individualmente sobre la superficie de los núcleos ocasionando el crecimiento de los mismos. Este proceso de crecimiento se puede considerar como una sucesión de eventos: (a) transporte de las especies químicas a través de la disolución; (b) adsorción en la intercara núcleo/“líquido madre”; (c) difusión superficial; (d) reacciones en la intercara y (e) incorporación de los productos de reacción en la red cristalina^[13]. Considerando las etapas que ocurren durante el crecimiento, dos de estos procesos son los que ejercen mayor influencia: el transporte de masa a través del “líquido madre” y la incorporación del material dentro de la red cristalina por un proceso de integración a la superficie, en algunas ocasiones descrito por un conjunto de reacciones superficiales^[18]. Estos procesos cinéticos ocurren simultáneamente y dependiendo de las velocidades relativas de los mismos, uno u otro controlará el proceso global de crecimiento.

1.1.1.3. Agregación.

La estabilidad de una suspensión coloidal debida a la interacción de la doble capa, se puede describir mediante el factor de estabilidad coloidal^[19]:

$$W = (a + b)_{a+b} I^4 \exp[V(r)/k_B T] dr / r^2 \quad (1.8)$$

donde $V(r)$ es la energía potencial de interacción de las dos dobles capas (Jm^{-2}), k_B es la constante de Boltzman ($= 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), r es la distancia entre las dos esferas (m) y a y b son los radios de partícula (m).

El proceso de agregación se ve favorecido cuando W disminuye (cuando $V(r)$ disminuye). Esto equivale a la compresión de la doble capa la cual se consigue al aumentar la fuerza iónica de la solución. El proceso de agregación también se ve favorecido cuando la densidad de población de coloides aumenta. Este fenómeno de agregación coloidal debido a fuerzas eléctricas es también conocido como coagulación. Una fuerte agitación del sistema tiende a favorecer la formación de agregados compactos. Las partículas con gran tamaño tienen menor tendencia a agregarse que las más finas^[19].

La agregación, es el modo de crecimiento más común en los sistemas de precipitación en los que predomina la nucleación homogénea.

1.1.1.4. Ostwald ripening.

Este fenómeno se basa en la diferencia de estabilidad que presentan las partículas en función de su tamaño. Las partículas de pequeño tamaño se disuelven para redepositarse sobre la superficie de las mayores. El proceso ocurre debido a que las partículas de menor tamaño presentan mayor energía superficial, que se traduce en un aumento en la Energía libre de Gibbs produciéndose un aumento de la solubilidad con respecto a las partículas de mayor tamaño^[20].

1.1.2. Formación de partículas cerámicas.

El problema de la obtención de partículas uniformes en tamaño, forma y composición, así como el control de su hábito de crecimiento se puede abordar si se comprenden los fenómenos que ocurren durante su formación. Para describir el mecanismo de formación de partículas monodispersas es necesario considerar la nucleación y el crecimiento de los cristales desde un punto de vista físico y químico. A continuación se presentan dos de los modelos que se emplean para explicar la formación de partículas.

1.1.2.1. Mecanismos controlados por la difusión del soluto.

LaMer^[21] propuso un modelo para explicar la formación de partículas uniformes de azufre, que también ha sido empleado para explicar la obtención de partículas monodispersas en otros sistemas. En la **figura 1.4** se presenta el diagrama propuesto donde se recogen las principales hipótesis del modelo^[19]. La región I, periodo de inducción, representa el incremento de la concentración de la especie parcialmente soluble generada por las reacciones que ocurren en el sistema. Al alcanzar el punto de saturación crítica, comienza el proceso de auto-nucleación de la fase sólida (región II). Debido a la aparición de estos núcleos, el sistema se relaja de manera parcial con respecto a la sobresaturación existente en el mismo. Esta relajación también se produce debido al crecimiento de los núcleos (región III). Cuando el valor de la concentración del material soluble se encuentra por debajo del nivel crítico, la velocidad de nucleación tiende a cero, deteniéndose la nucleación de la fase sólida pero no el crecimiento de las partículas que continuará hasta que el sistema alcance su equilibrio cinético.

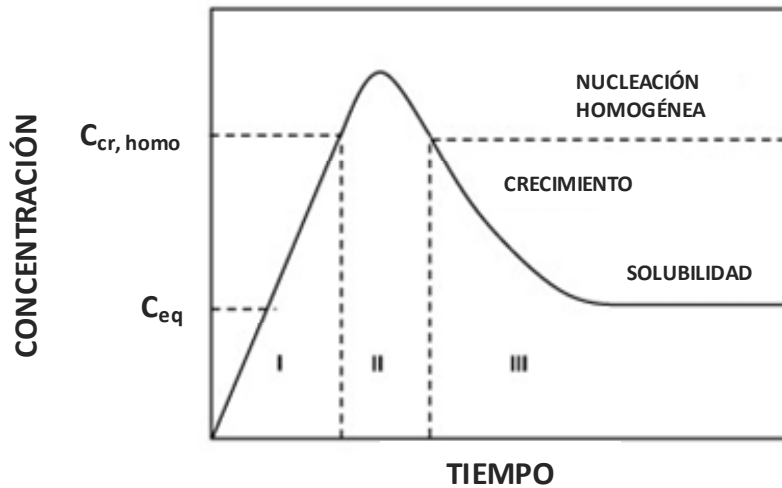


Figura 1.4. Diagrama de LaMer que muestra las condiciones en las que se produce la nucleación^[19].

1.1.2.2. Mecanismos controlados por la agregación.

Bajo determinadas condiciones, la agregación ordenada de núcleos o partículas primarias, se convierte en el paso determinante de la formación de partículas monodispersas según propusieron Murphy y colaboradores^[22]. Zukoski y colaboradores propusieron un proceso de nucleación-agregación^[23] para explicar la formación de partículas de sílice con morfología esférica. Según este modelo, la nucleación de partículas ocurre de acuerdo a la teoría clásica de nucleación homogénea en una disolución sobresaturada y el crecimiento inicial se produce a través de un mecanismo de adición molecular. La condensación, entonces, se convierte en la etapa que controla el proceso comenzando posteriormente el proceso de agregación. De esta forma, la agregación tiene mayor influencia sobre la población de partículas crecidas.

Cabe decir que la distinción entre los mecanismos de LaMer y el de agregación es una tarea muy complicada debido a que el intervalo de tiempo durante el cual se produce la nucleación es muy pequeño.

1.1.2.3. Mecanismos complejos.

Existen modelos más complejos para justificar la formación de las partículas. Bowen y colaboradores^[12,24,25] llevan mucho tiempo estudiando la estabilidad de suspensiones coloidales y la formación de partículas mediante reacciones de precipitación. Según uno de sus trabajos^[12], en el cual se estudia la precipitación de oxalato de cobre nanoestructurado y la estructura y los mecanismos de crecimiento de las partículas, mediante la observación in-situ y ex-situ de la evolución del tamaño de partícula durante la precipitación, el crecimiento de las partículas se da a través de un proceso en varias etapas que se esquematizan en la **figura 1.5**.

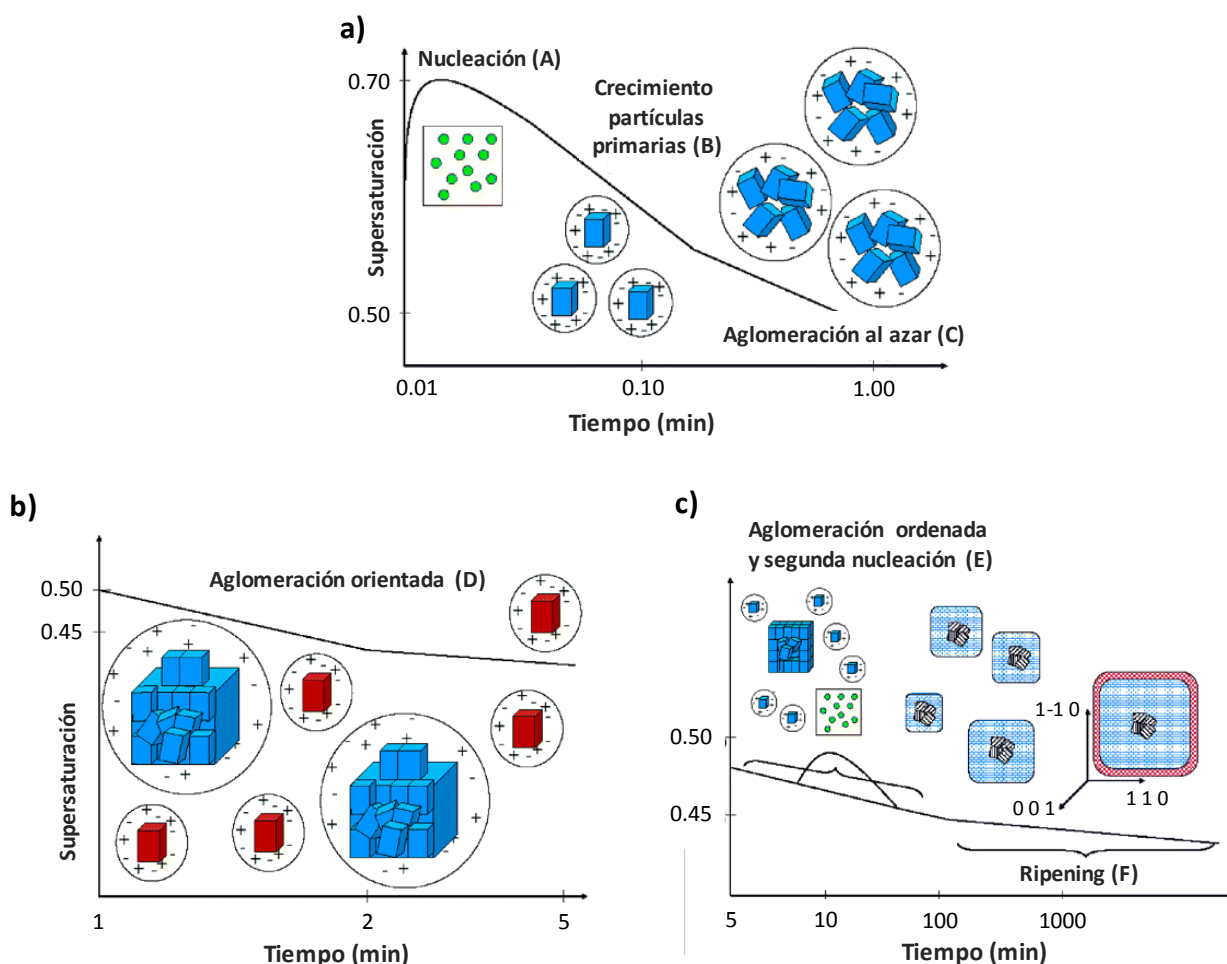


Figura 1.5. Representación esquemática del mecanismo de precipitación del oxalato de cobre desde el estado inicial hasta el final en función del tiempo y de la sobresaturación^[12]

El modelo de crecimiento propuesto que se acaba de mostrar en la **figura 1.5** está hecho para bajos valores de sobresaturación ($S < 1.00$). Justo después de que los reactivos entren en contacto, la sobresaturación produce la nucleación de manera repentina en cuestión de milisegundos (A). Posteriormente, la energía del sistema disminuye por un cambio en el potencial químico y la sobresaturación va disminuyendo mientras el núcleo crece (B). Después las partículas comienzan a aglomerarse. La elevada cantidad de partículas formadas induce a altas frecuencias de colisión con relativamente alta concentración iónica formando una doble capa eléctrica muy fina y una baja estabilidad coloidal que provoca la aglomeración al azar de las partículas (C). Debido a que el número de partículas y la frecuencia de colisión entre ellas disminuye, éstas comienzan a agregarse de manera más ordenada (D), liberando a la disolución los iones que se encontraban en la doble capa. A medida que la cantidad de estructuras ordenadas aumenta, los iones liberados son suficientes como para inducir un segundo proceso de nucleación (E). Por último, y para que el sistema tienda a alcanzar el estado de equilibrio, las partículas continúan agregándose(F)^[12].

1.1.3. Características de los precipitados. Cristalinidad, morfología y tamaño.

Desde el punto de vista físico, el sólido obtenido mediante precipitación está caracterizado por su cristalinidad, su morfología y su tamaño^[3,4]. Estas características vienen determinadas por los fenómenos y velocidades relativas de los mecanismos que ocurren durante la precipitación y afectan a la reactividad del sólido y a sus propiedades finales^[15].

Comenzando con la cristalinidad, se sabe que si se excede el límite de solubilidad, las moléculas o agregados tienden a unirse y formar agregados mayores. Esta velocidad de agregación es una función del grado de saturación, por lo que cuanto mayor sea ésta, menos regulares serán los agregados individuales. Además de la sobresaturación, es importante tener en cuenta la concentración de los iones que reaccionan. Los primeros agregados formados, en los cuales las moléculas están ordenadas de manera aleatoria, no son estables, por lo que tienden a evolucionar hacia el estado de equilibrio perdiendo energía. En este estado de equilibrio las moléculas se encuentran ordenadas en una red

cristalina. La velocidad con la cual tiene lugar este proceso es la velocidad de orientación. De este modo, la competencia entre las velocidades de agregación y de orientación será la que determine la naturaleza cristalina o amorfa del precipitado^[26]. En general, en suspensiones altamente sobresaturadas, en las cuales la velocidad de agregación es mayor que la de orientación, predominan los precipitados de naturaleza amorfa, mientras que en suspensiones diluidas en las cuales la velocidad que domina el proceso es la de orientación, se obtienen polvos cristalinos. Además, los procesos de envejecimiento, de los cuales se hablará más adelante, implican que el sólido quede en contacto con la disolución un tiempo determinado. Este hecho puede provocar que un sólido amorfo se convierta en cristalino debido a que dispone de un tiempo mayor para ordenarse^[18]. Si el crecimiento del núcleo está controlado por las reacciones que ocurren en su superficie, y el proceso tiene lugar a valores bajos de sobresaturación, se obtendrán formas compactas^[4,5]. Se entiende por forma compacta aquella que corresponde a la forma del cristal en su estado de equilibrio y que está determinada por la condición de mínima energía superficial: esto usualmente se logra cuando el crecimiento es muy “lento” en condiciones cuasi-estacionarias^[3,4]. Aunque la precipitación es un proceso dinámico, la forma de los cristales se aproxima frecuentemente a la del cristal en equilibrio. Por otro lado, si la velocidad de crecimiento es fuertemente anisótropa se obtendrán partículas con forma elongada tipo agujas, barras y plaquetas^[15].

1.1.4. Parámetros que influyen en la síntesis mediante precipitación.

Como hemos comentado anteriormente, el método de precipitación es aparentemente trivial, pero debido a la cantidad de parámetros que afectan al proceso, se convierte en realidad en un método complejo en el que el control exhaustivo de los mismos se convierte en un trabajo indispensable para conseguir obtener los productos deseados, con las estructuras requeridas para las diferentes posibles aplicaciones finales. Por esta razón, existen multitud de trabajos en los cuales se aborda el estudio de diferentes parámetros de síntesis para optimizar la obtención de los materiales^[27–31]. Centrándonos en los procesos de precipitación llevados a cabo en medio acuoso, a continuación se comentarán los parámetros que mayor influencia tienen en este tipo de

reacciones. Cabe destacar que en general los estudios de parámetros de síntesis suelen comprender más de un parámetro conjuntamente y en este trabajo se ha intentado aislar el efecto que individualmente ejerce cada uno de ellos para una mejor comprensión.

- El **pH de trabajo** es uno de los parámetros que mayor influencia tiene en la síntesis mediante precipitación^[31–34]. En general, el predominio de las diferentes especies en medio acuoso varía de forma muy notoria en función del pH de trabajo, sobre todo en el caso de ácidos polipróticos.

Es de sobra conocido que teniendo en cuenta el pH al cual se lleva a cabo una reacción de precipitación, se puede diseñar la composición del material a obtener. Mekmene y colaboradores^[33] estudiaron como influían diferentes parámetros en la síntesis de fosfatos de calcio a partir de CaCl_2 y Na_2HPO_4 y observaron que las variaciones en el pH de reacción (entre 5.5 y 9.5) afectaban a la composición química y a la estructura cristalina de los mismos, apuntando que la cristalinidad del fosfato disminuía al aumentar el pH inicial y que la eficiencia de la reacción se conseguía manteniendo el pH constante desde el pH inicial durante la reacción, en lugar de dejándolo evolucionar con el tiempo.

En el estudio de la síntesis de nanopartículas de TiO_2 obtenidas empleando TiCl_4 y MgO como precursores, Demopoulos^[34] observó que las variaciones en el pH de precipitación producían diferencias significativas en la formación de las diferentes fases del compuesto. A pH inferior a 3, únicamente se obtenía la fase rutilo, mientras que la cantidad de fase anatasa formada frente a la fase rutilo aumentaba desde el cero al 70 % al aumentar el pH de la reacción de 2.5 a 6.

Así mismo, en el estudio de la formación de bohemita, como método económicamente rentable para la producción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, desarrollado por Panias y colaboradores^[31] se observó que al aumentar el pH de trabajo de 5 a 7 se producía tanto un aumento de la cristalinidad como del tamaño de partícula del precipitado.

Igualmente, en la síntesis de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ realizada por Song y colaboradores^[35] a partir de NiSO_4 y NaOH y variando el pH desde 7.25 a 11.5, el pH de trabajo afectó tanto al grado de cristalinidad, como al tamaño de cristalito, defectos de la red cristalina formada y orientaciones en el crecimiento de las partículas. A valores de pH relativamente altos, se obtenía un compuesto con menor tamaño de cristalito, mayor concentración de defectos

cristalinos y mayor proporción de Ni, características que favorecen la actividad electroquímica del material.

- Otro de los parámetros que mayor influencia tiene en la síntesis mediante precipitación es el **tiempo de envejecimiento**. Como se ha explicado anteriormente, dejar permanecer el precipitado recién formado con la disolución puede significar que éste sufra cambios irreversibles, que en general suelen ser el crecimiento de las partículas y la cristalización^[18,19]. Existen numerosos trabajos en los cuales se estudia el envejecimiento de los precipitados^[31,33,36–38].

En el trabajo de Panias^[31] de la síntesis de bohemita mencionado anteriormente, se recoge cómo la cristalinidad del precipitado aumenta al aumentar el tiempo de envejecimiento. También se ha recogido el aumento de pureza al aumentar el tiempo de envejecimiento en la síntesis de hidroxiapatita a partir de CaNO_3 y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como precursores^[36]. Además, se han observado variaciones en la morfología de las partículas y en la resistencia mecánica de este mismo material^[39].

- La **temperatura** a la cual se lleva a cabo la síntesis, también juega un papel fundamental en las características finales del compuesto. Se ha observado como al aumentar la temperatura, se produce un aumento en el tamaño de cristalito de la bohemita^[31].

Wang y colaboradores^[40] recogen como se puede diseñar la morfología, en este caso del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sintetizado a partir de MgCl_2 , variando la temperatura de reacción. La síntesis llevada a cabo a 20°C produce nanopartículas con morfología de tipo aguja, que aumentan de tamaño si la temperatura de reacción es de 40°C . A temperaturas de 60°C , las partículas formadas presentan en cambio forma de disco y, al igual que en el caso de las agujas, crecen de tamaño si la temperatura de reacción se aumenta a 80°C .

Trabajos desarrollados por Cheng y colaboradores^[30] describen como la temperatura afecta a la obtención de carbonatos de magnesio hidratados con diferente composición, morfología y cristalinidad. En precipitaciones llevadas a cabo entre 0 y 90°C observaron como con el aumento de la temperatura se iban formando diferentes compuestos ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Además, la

morfología de los carbonatos sufría una evolución desde tipo agujas hasta formas de tipo “rosa del desierto”, pasando por microtubos y formas más amorfas. Además, se estudió cómo las características morfológicas afectaban a las propiedades de filtrabilidad de los precipitados.

- La **concentración de reactivos** y la **relación estequiométrica** en la que se encuentran los mismos puede influir en el mecanismo de crecimiento de las nanopartículas^[41] y afectar al tamaño de partícula del producto^[42].

Li y colaboradores^[41] estudiaron la síntesis de Al(OH)_3 desde disoluciones de aluminato sódico observando que para concentraciones diluídas de reactivo, el producto predominante formado era la bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), mientras que para altas concentraciones se obtenía mayoritariamente la fase gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) y mezclas de ambas fases para concentraciones intermedias.

En la síntesis de partículas esféricas submicrométricas de BaZrO_3 llevada a cabo por Boschini y colaboradores^[42], se observó cómo el tamaño de partícula dependía significativamente de la concentración de los cationes, disminuyendo éste al aumentar la concentración de reactivos, que conduce a la sobresaturación, favoreciéndose los procesos de nucleación sobre los de crecimiento de grano.

Viviani y colaboradores^[43] estudiaron la influencia de la concentración de Ba^{2+} en disolución en la síntesis de BaTiO_3 , señalando que esta concentración influye en la cinética de reacción, en el tamaño de partícula y en el tamaño de cristalito.

- El tipo de **agente precipitante** empleado también puede influir en el proceso. Sadiq y colaboradores^[44] recogen cómo la naturaleza del agente precipitante afecta a la composición del polvo obtenido al sintetizar fosfatos de magnesio a partir de $\text{Mg(NO}_3)_2$ y H_3PO_4 y empleando NaOH y NH_4OH como agentes precipitantes. Mientras que el empleo de NaOH favorecía la obtención del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con baja cristalinidad, que se transformaba en ortofosfato ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) al ser calcinado, el empleo de NH_4OH provocaba la formación de un fosfato mixto de magnesio y amonio ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que daba lugar, tras el tratamiento térmico, a la formación del pirofosfato ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

El tipo de agente precipitante también puede afectar a la morfología de las partículas obtenidas. En la síntesis de hematita precipitada por Hosseini-Zori y colaboradores^[45] se encontró como el empleo de NH_4OH daba lugar a la formación de partículas esféricas mientras que al usar NaOH la forma de las partículas obtenidas era acicular.

Existen otros parámetros que pueden influir en la síntesis mediante precipitación como pueden ser el **método de incorporación de los reactivos**^[46] o la **velocidad de agitación**^[27].

Como se ha visto, el método de precipitación permite sintetizar, de manera económica y relativamente sencilla, un gran número de compuestos inorgánicos, aunque en este apartado únicamente se hayan mencionado algunos de ellos.

Teniendo en cuenta que la precipitación se basa en la sobresaturación de disoluciones y que la reacción se basa en la formación del núcleo, el crecimiento del mismo y en posteriores etapas de agregación, se puede diseñar la síntesis de diferentes compuestos.

Como se ha visto en el último apartado, son muchos los parámetros que afectan a la obtención de materiales mediante precipitación. Si se consiguen controlar estos parámetros de síntesis, es posible diseñar los compuestos, eligiendo tamaños de partícula, morfologías, composiciones, etcétera, que permiten optimizar los materiales en función de los requerimientos de su aplicación.

1.2. Fosfatos inorgánicos.

Hoy en día, los fosfatos inorgánicos forman un grupo de compuestos importantes debido al amplio rango de aplicación que presentan. Tradicional y mayoritariamente se emplean como fertilizantes, detergentes, como aditivos en alimentación y como ligantes cerámicos^[47]. Debido a las propiedades que presentan, han sido muchos los trabajos de investigación destinados al estudio de diferentes fosfatos inorgánicos para aplicaciones como materiales ferroeléctricos, piezoeléctricos, láseres, etcétera^[48–50].

En el campo de la Ciencia de Materiales estructurales, y en especial en el de la Cerámica, se emplea un gran número de compuestos de fosfato. Muchos fosfatos presentan buenas propiedades mecánicas, son resistentes al ataque químico y estables térmicamente, características que les confieren buenas propiedades para ser empleados en el campo de la cerámica y que se emplean en productos finales tan dispares como porcelanas, materiales refractarios, cementos especiales, esmaltes o retardantes de llama^[51–55]. Los fosfatos se emplean tanto para ayudar en el procesado de estos productos como para proporcionarles propiedades estructurales que mejoran su aplicación. Además en numerosos sistemas cerámicos, los fosfatos proporcionan al material la fase cementante^[56].

Unos de los fosfatos más estudiados en cerámica, concretamente en el campo de los biomateriales, son los fosfatos de calcio debido a que presenta composiciones semejantes a las del hueso^[57].

Además, los fosfatos de metales de transición llevan siendo estudiados desde hace tiempo por la diversidad de propiedades que presentan^[58]. Son materiales sólidos e insolubles que existen en estados amorfos, cristalinos o estados de cristalinidad intermedios que les confieren propiedades especiales. Ejemplos de fosfatos metálicos de gran interés son los fosfatos de hierro, que presentan interesantes propiedades químicas, térmicas y eléctricas^[59]. Una de las aplicaciones que en nuestros días se encuentra en auge es en el campo de las baterías recargables. Tanto el fosfato de hierro como el de hierro y litio son empleados y estudiados como cátodos en baterías recargables de ion litio, por ser compuestos de bajo coste y no contaminantes^[60]. Otros de los fosfatos

metálicos más empleados y estudiados, y a los que a partir de aquí focalizaremos tanto la introducción como el resto de esta memoria de tesis, son los fosfatos de aluminio. Debido a la alta estabilidad tanto química como térmica que presentan, son empleados como ligantes en materiales refractarios, en recubrimientos para metales y en rellenos para materiales poliméricos^[51,61].

1.2.1. El fosfato de aluminio.

Los fosfatos de aluminio han sido objeto de numerosos estudios desde mediados del siglo XIX y han adquirido importancia en campos tan diversos como Ciencias de la Tierra, Ingeniería Química o Medicina, empleándose como capturadores de metales pesados, fertilizantes, aditivos alimentarios, catalizadores, antibióticos, etcétera^[48,62]. En Cerámica se emplean desde hace tiempo como materiales refractarios debido a la alta estabilidad térmica y química que presentan. Su compatibilidad química con diversos metales y con la mayoría de las cerámicas más empleadas, y en un amplio rango de temperaturas, lo convierten en un excelente material para aplicaciones en las cuales se requiere propiedades de unión o de sellado^[56]. Uno de los compuestos más empleados y estudiados en este campo es el ortofosfato de aluminio (AlPO_4) debido a que presenta una estructura similar a la de la sílice (SiO_2) y las mismas transformaciones polimórficas. A pesar de que el ortofosfato es ampliamente empleado, muchas de las aplicaciones de los fosfatos de aluminio se deben a la capacidad que tienen de perder agua por condensación durante el tratamiento térmico. Como se explicará en el siguiente apartado, la polimerización de fosfatos que contienen grupos OH (fosfatos ácidos), mediante condensación, da lugar a la formación de estructuras poliméricas de fosfato que confieren a los materiales mejoras estructurales^[47,63].

1.2.2. Química del ácido ortofosfórico. Fosfatos.

El ácido ortofosfórico (H_3PO_4) es un líquido viscoso que, en disolución acuosa se comporta como un ácido triprótico, es decir, tiene la capacidad de perder tres iones H^+ hidrolizables para dar las especies intermedias H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} hasta llegar a la forma desprotonada PO_4^{3-} [64]. En la **figura 1.6** se presentan los equilibrios entre las diferentes especies de fosfato.

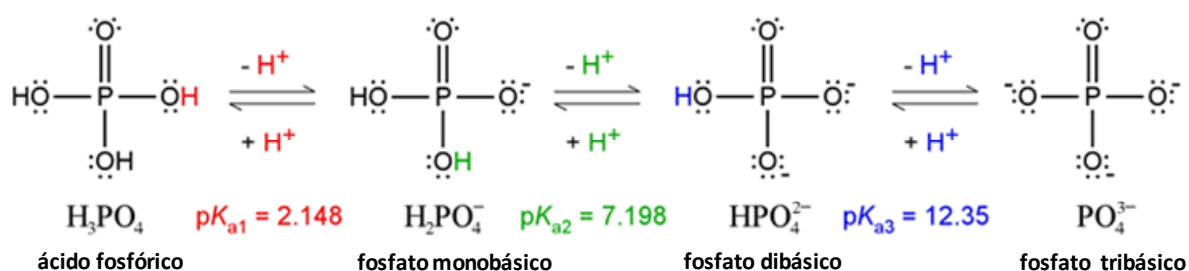


Figura 1.6. Equilibrios de disociación del ácido ortofosfórico.

Las sales del ácido fosfórico se pueden formar por sustitución de uno, dos o tres iones H^+ . El sistema tri-componente $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ abarca diversas especies intermedias en función del tipo de ion fosfato presente que depende del grado de protonación del mismo (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Además, estos fosfatos son precursores de diversos fosfatos condensados que se obtienen por pérdida de agua al ser sometidos a un tratamiento térmico [64]. En la **tabla 1.1** se presentan las fórmulas de algunos iones fosfato y su nomenclatura, a la que nos referiremos durante esta memoria.

Tabla 1.1. Nomenclatura general de los iones fosfato.

FÓRMULA	NOMENCLATURA
PO_4^{3-}	Ortofosfato
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Pirofosfato
PO_3^-	Metafosfato
HPO_4^{2-}	Monohidrógenofosfato, Fosfato dibásico
H_2PO_4^-	Dihidrógenofosfato, Fosfato monobásico

La deshidratación térmica de las sales de fosfatos que contienen los grupos P-OH constituye un método general de producción de polifosfatos. En estas entidades debemos tener más de un enlace P-O-P. En general los polifosfatos consisten en secuencias de tetraedros de fosfato PO_4^{3-} unidos por sus vértices mediante puentes P-O-P. Estructuralmente recuerdan a los silicatos debido a que forman estructuras semejantes y a la similitud de los tamaños de los iones PO_4^{3-} y SiO_4^{4-} . El ion Al^{3+} , por su pequeño radio, puede ocupar intersticios tetraédricos de oxígenos. En la **figura 1.7** se presentan las unidades básicas para la construcción de los fosfatos condensados.

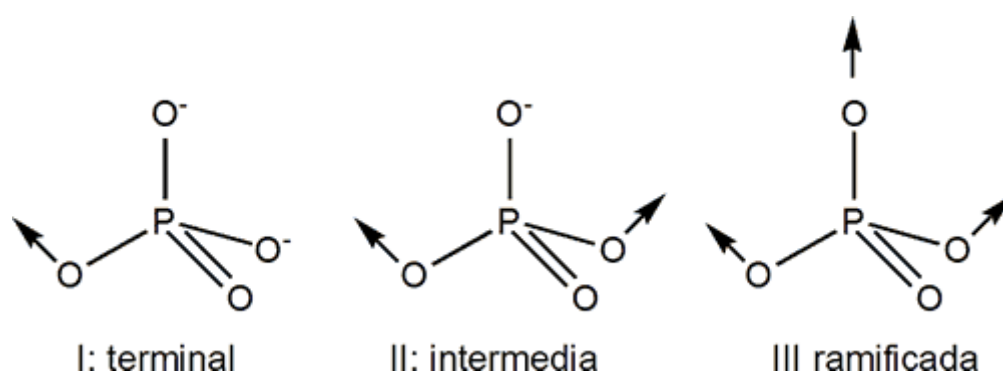


Figura 1.7. Unidades básicas de los fosfatos condensados.

1.2.2.1. Fosfatos ácidos y fosfatos condensados.

La capacidad que posee el ácido fosfórico de perder tres H^+ por hidrólisis, permite obtener diferentes sales de fosfato en función del rango de pH en el cual se trabaje. Los rangos de predominio de las diferentes especies de fosfato, colocando en forma de reacciones los equilibrios mostrados en la **figura 1.6**, se muestran en las ecuaciones 1.9, 1.10 y 1.11.



Según estas reacciones, si se tienen iones metálicos en disolución y se ponen en contacto con el ácido, se formarían los correspondientes fosfatos ácidos, el monobásico ($H_2PO_4^-$), el dibásico (HPO_4^{2-}) o el ortofosfato (PO_4^{3-}). A los pH a los cuales se formarían dichas sales, éstas serían las especies predominantes, mientras que las dos restantes, en cada caso, estarían presentes de manera minoritaria^[64].

Este tipo de sales inorgánicas con carácter ácido, al igual que los arseniatos o los sulfatos, presentan importantes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, que vienen determinadas por la presencia de fuertes enlaces de hidrógeno en su red cristalina^[65].

Como se ha mencionado anteriormente, la deshidratación térmica de los fosfatos ácidos da lugar a la formación de fosfatos condensados, que son polímeros inorgánicos, lineales o cíclicos, mediante una reacción de condensación. Debido a que estas estructuras se forman mediante tratamiento térmico obteniéndose estructuras poliméricas, estos fosfatos se convierten en excelentes candidatos para su aplicación en cerámicas y vidrios que se emplean a altas temperaturas^[64].

En general, la síntesis de fosfatos inorgánicos se basa en reacciones en las cuales los cationes y los aniones fosfato se combinan en disolución y bajo presiones normales o hidrotermales. De ahí, que en la mayoría de los trabajos de síntesis de fosfatos se emplee como método de síntesis la precipitación^[66–68] o la síntesis hidrotermal^[69,70]. Además, se emplean en ocasiones otros métodos de síntesis, como la combinación directa a altas temperaturas, para vencer las barreras cinéticas y conseguir un mayor control de la estequiometría^[48].

1.2.3. Síntesis de fosfatos mediante precipitación.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los métodos más comunes de síntesis de fosfatos de aluminio es la precipitación. En el caso de los fosfatos condensados, se parte por lo tanto de los fosfatos hidratados que condensan mediante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en función del grado de condensación deseado.

Ya se ha visto, en la introducción general de la síntesis de materiales mediante precipitación, que los parámetros de síntesis influyen de manera muy significativa en la obtención de los mismos. Debido a esto, existen multitud de trabajos en los cuales se estudian diferentes parámetros de síntesis de distintos fosfatos inorgánicos con el fin de diseñar un método de síntesis en función de las características que se desean que presente el fosfato en cuestión^[33,36,71–73].

- Como acabamos de ver, debido a la naturaleza triprótica del ácido fosfórico, uno de los parámetros que precisan un estricto control a la hora de obtener el tipo de fosfato deseado es el **pH**^[74]. El predominio de las especies iónicas, tanto del fosfato como del metal, viene determinada fundamentalmente por el pH. De esta manera, como se recoge en un trabajo de García-Carmona y colaboradores^[75], es posible controlar tanto el tipo como la cantidad de las especies presentes en la disolución precursora.

Existen multitud de trabajos en los cuales se controla especialmente este parámetro^[33,49,75,76], siendo un ejemplo el caso de la síntesis de fosfatos cálcicos, en la

cual se hace necesario este control tanto para obtener el tipo de fosfato requerido como para poder controlar la solubilidad del material, que es fundamental en aplicaciones como biomaterial^[76].

Burrell y colaboradores^[77] realizaron un estudio de precipitación de fosfato de aluminio en el cual se fue variando el pH de la reacción entre valores de 3 y 7. Todos los fosfatos de síntesis resultaron amorfos y nanométricos con tamaños de partícula similares. En los fosfatos obtenidos se observó que la relación molar Al/P de los productos varió de 1 para pH 3 hasta 0.88 para pH 7, lo que implica una disminución del fósforo debida a la competencia existente con los iones OH^- , que existen en mayor proporción al aumentar el pH, para coordinar a los iones Al^{3+} . Además, esta disminución de fósforo en la muestra se traduciría en un aumento de la densidad de los materiales preparados debido a la posibilidad de formar puentes de hidróxidos dobles. Mediante Espectroscopía Infrarroja y Raman también se observó la evolución de la fortaleza del enlace P-O con la variación de pH. Estas diferencias de fortalezas de enlace mostraron, por tanto, que el entorno estructural alrededor de los grupos PO_4 sufría variaciones en función del pH de reacción. También se ha visto que la velocidad con la cual se induce la variación de pH puede influir en la composición y morfología del material de fosfato^[78].

- En cuanto a la **estequiometría** empleada, el sistema tricomponente $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ ^[62] abarca diferentes fosfatos intermedios que provienen de las distintas maneras de combinar el poliedro de coordinación catiónico del aluminio con las especies aniónicas de fosfato (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Según el diagrama ternario^[62] (**Fig. 1.8**), esos compuestos pueden existir sólo en las áreas sombreadas, con relaciones de Al/P comprendidas entre 1:3 y 3:1. Además, la relación Al/P determina la clasificación general de los fosfatos en ácidos ($\text{Al/P} < 1$), neutros ($\text{Al/P} = 1$) y básicos ($\text{Al/P} > 1$). La **figura 1.8a** muestra el diagrama ternario del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ en el cual se marcan las zonas de los fosfatos ácidos y básicos. En la **figura 1.8b** se presentan las composiciones de fosfato de aluminio recogidas en dicho trabajo^[62].

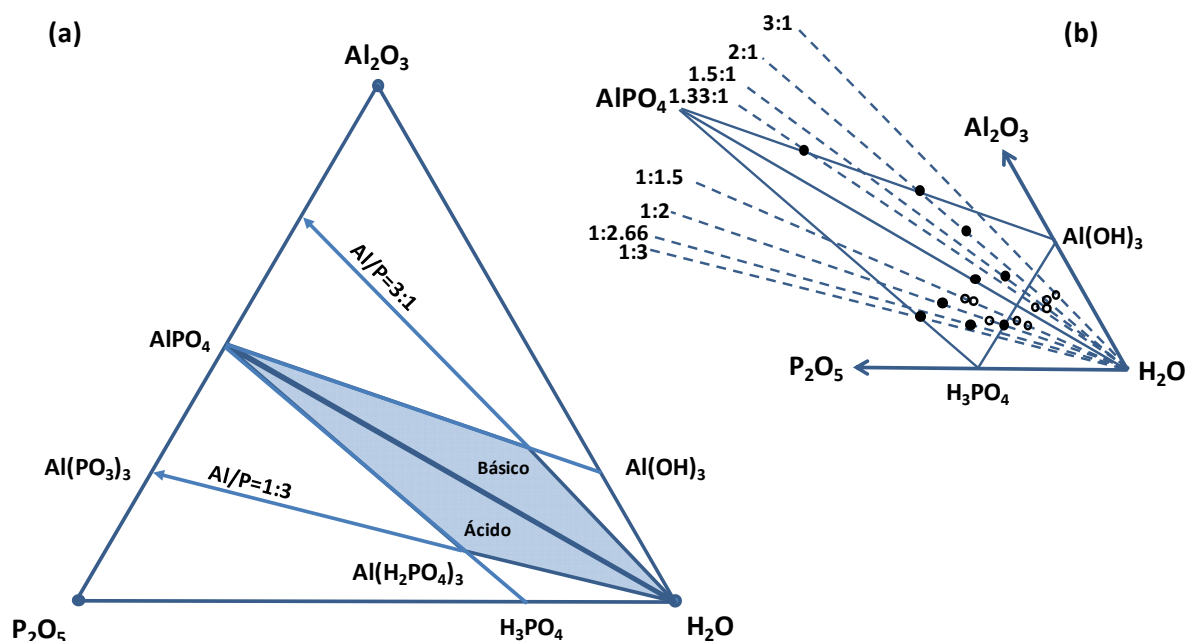


Figura 1.8. (a) Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Las zonas sombreadas marcan las regiones en las cuales se pueden formular los fosfatos ácidos y básicos. (b) Composiciones de fosfatos recogidas dentro del sistema tricomponente y con relaciones molares Al/P comprendidas entre 1:3 y 3:1 ^[62].

En la **tabla 1.2** se presentan los diferentes fosfatos de aluminio sintetizados empleando según qué condiciones de estequiometría, sintetizados por diferentes autores y recogidos en un trabajo reciente de Drüppel y colaboradores ^[79].

Tabla 1.2. Compuestos sintetizados dentro del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ ^[79].

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5\text{:H}_2\text{O}$	Fórmula
Al:P=1	
1:1:0	$\text{Al}(\text{PO}_4)$
1:1:2	$\text{Al}(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$
1:1:x (x: 2.2-2.6)	$\text{Al}(\text{PO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($1.1 \leq x \leq 1.3$)
1:1:3.33	$\text{Al}(\text{PO}_4)\cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$
1:1:4	$\text{Al}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1:1:6	$\text{Al}(\text{PO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1:1:7	$\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Al:P < 1	
1:2:9	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1:3:6	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
1:2:5	$\text{AlH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
1:3:5	$\text{AlH}_2(\text{HPO}_4)_3$
2:3:13	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2:3:10	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
1:2:4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3:8:25	$\text{H}_3\text{OAl}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1:2:8	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
2:3:16	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
2:3:19	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

En un estudio realizado variando la relación P/Al entre 0 y 2 de catalizadores de Al-P-O sintetizados mediante precipitación^[66], se observaron diferencias en las propiedades de superficie y en la actividad catalítica. Para relaciones P/Al<1, las muestras estaban compuestas por mezclas de fosfato de aluminio y alúmina amorfa. Al aumentar esa relación atómica, se producía la cristalización de AlPO_4 acompañada de la aparición de un pirofosfato de aluminio y amonio ($\text{NH}_4\text{AlP}_2\text{O}_7$), sufriendo estas muestras una disminución de su superficie específica. La actividad catalítica se ve notablemente afectada debido a las diferencias existentes en cuanto a acidez de las muestras por las diferencias de estequiometría. También se ha visto como la concentración de los precursores de reacción afecta tanto a la cristalinidad como a la pureza de los productos obtenidos^[73] y que la variación en el tipo de precursor, también se refleja en las características finales de los fosfatos, por ejemplo cuando son empleados como catalizadores^[71,80].

- Como se ha mencionado anteriormente, la **temperatura** es un parámetro a tener en cuenta a la hora de sintetizar materiales mediante precipitación. Un ejemplo de este efecto puede observarse en la síntesis de hidroxiapatita (HAP) estudiada por Uskoković y colaboradores^[81]. En este trabajo, además de estudiar otros parámetros como son el pH o la concentración de reactivos se ha visto como el tamaño y la cristalinidad de las partículas de HAP aumentan al aumentar la temperatura de reacción, además de observar cómo, con el aumento de temperatura es posible disminuir notablemente los tiempos de reacción debido a la aceleración del proceso.

Otro ejemplo se encuentra en experimentos realizados sobre el comportamiento de sólidos formados desde soluciones supersaturadas de fosfatos de aluminio y fosfatos de hierro^[82]. Con el empleo de temperaturas de reacción bajas, se favorece la formación de fases amorfas de ambos fosfatos que permanecen durante el tiempo, mientras que con el aumento de la temperatura de reacción, las fases cristalinas berlinita y giniita férrica se forman rápidamente respectivamente en ambos sistemas vía precursores amorfos.

- Acerca de la influencia de la **naturaleza del agente precipitante** empleado se encuentra cómo éste dirige la formación de diferentes fosfatos^[44], tal y como se comentó en el apartado general de parámetros de síntesis.

1.2.4. Evolución térmica de los fosfatos.

En la bibliografía existen multitud de trabajos dedicados a estudiar el comportamiento térmico del ortofosfato de aluminio (AlPO_4)^[61,83-85] por ser un compuesto de gran interés y presentar las mismas transformaciones polimórficas que la sílice (SiO_2) las cuales corresponden con la forma berlinita, tridimita y cristobalita y cuyas temperaturas de transformación se muestran en la **figura 1.9**.

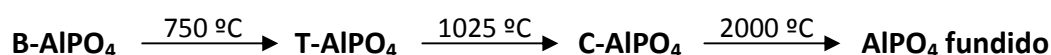


Figura 1.9. Transformaciones polimórficas del AlPO_4 ^[86].

La evolución térmica del AlPO_4 amorfo sintetizado por Mekky y colaboradores^[87] muestra que éste empieza a cristalizar alrededor de 500°C y que la estructura cristalina completamente formada aparece a 900°C . Por debajo de 300°C se produce la condensación hacia macromoléculas amorfas (ácidas o hidratadas) de fosfato de aluminio. Con el aumento de la temperatura, alrededor de 500°C , cristaliza el metafosfato, mientras que al seguir aumentando la temperatura las dos fases cristalinas presentes son la orto- y la meta- (AlPO_4 and $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$). Además, el ortofosfato formado es una mezcla de las fases cristobalita y berlinita.

Chen y colaboradores^[53] recogen la evolución térmica de un fosfato de aluminio sintetizado empleando $\text{Al}(\text{OH})_3$ y H_3PO_4 como precursores. El producto de síntesis obtenido corresponde con el $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En la **tabla 1.3** se muestra la evolución térmica del fosfato con las diferentes especies predominantes en función de la temperatura.

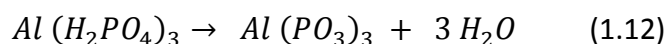
Tabla 1.3. Composición química del fosfato de relación Al/P 1.4:3 a diferentes temperaturas ^[53].

Temperatura (°C)	Fase predominante	Fase secundaria
60	$\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
105	$\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sist. monoclinico)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (sist. hexagonal)
200	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (sist. hexagonal)	
220	AlPO_4 (sist. trigonal)	$\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
250	AlPO_4 (sist. trigonal)	$\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
300	AlPO_4 (sist. trigonal)	$\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
400	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (sist. hexagonal)	$\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
500	$\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (sist. cúbico)
600	$\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (sist. cúbico)
700	$\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (sist. cúbico)
800	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (sist. cúbico)	AlPO_4 (sist. trigonal)
900	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (sist. cúbico)	AlPO_4 (sist. ortorrómbico)
1000	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (sist. cúbico)	AlPO_4 (sist. ortorrómbico)

Pero además de este compuesto, como se ha mencionado anteriormente, los fosfatos que contienen grupos P-OH presentan la capacidad de formar fosfatos poliméricos mediante condensación. Cuando estos fosfatos ácidos son sometidos a un tratamiento térmico a baja temperatura (<400°C), sufren un proceso de polimerización por pérdida de agua^[64]. Así, se consiguen tener fosfatos condensados que presentan en general buena estabilidad mecánica y térmica, característica que los convierte en materiales idóneos para diversas aplicaciones en las cuales se requiere esta estabilidad.

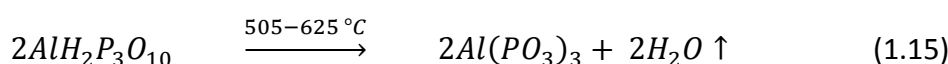
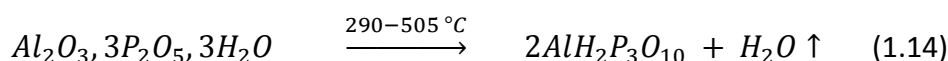
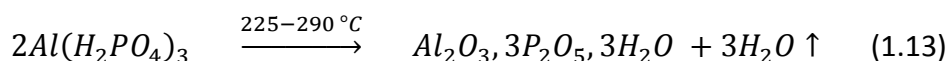
1.2.4.1. Evolución térmica de los fosfatos ácidos.

En general, la reacción de condensación que tendría lugar, partiendo de un fosfato ácido, correspondería con esta transformación^[62]:



en la cual el fosfato monobásico de aluminio condensaría con el aumento de la temperatura para dar el metafosfato de aluminio y liberar 3 moléculas de agua. Esta reacción ocurriría en una situación de equilibrio de manera teórica y hemos visto que la precipitación es un proceso dinámico mediante el cual es posible obtener diversos fosfatos con diferentes composiciones y estructuras dependiendo de los parámetros que afectan al proceso. Debido a esto, se expondrán a continuación resultados encontrados en la bibliografía acerca de los cambios que sufren los fosfatos de aluminio y de otros metales cuando son sometidos a un tratamiento térmico.

La química del $Al(H_2PO_4)_3$ es compleja y en la literatura se encuentran resultados diferentes y, en ocasiones, contradictorios. Las propiedades químicas de este fosfato ácido parecen variar según el método de preparación^[84]. Desde las primeras preparaciones del $Al(H_2PO_4)_3$ realizadas en 1878^[88] y 1888^[89] se realizaron muy pocos trabajos hasta 1957, momento en el cual D'Yvoire^[90,91] estudió las propiedades térmicas y su difracción de Rayos X. A partir de aquí fueron varios los investigadores^[62,79,92,93] que estudiaron las propiedades térmicas de este fosfato debido a que las propiedades de enlace de los fosfatos se basan en la formación de polímeros como resultado del proceso de deshidratación. Las diferentes etapas de deshidratación se presentan a continuación:



En la bibliografía existen varios trabajos en los cuales se estudia el sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ y en los cuales se estudia la evolución del $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ [62,79]. Adicionalmente, existen trabajos en los que también se estudia la evolución térmica de este fosfato [53,92,93]. En general, el producto final que se obtiene al calcinar el fosfato coincide en los diferentes estudios en ser el metafosfato ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) aunque los productos intermedios varíen de unos estudios a otros siendo, en todos los casos, diferentes fosfatos ácidos de aluminio.

Además de los estudios dedicados a los fosfatos ácidos de aluminio, que como hemos visto no son muchos y no presentan los mismos resultados, también se encuentran trabajos de síntesis y evolución de fosfatos ácidos de otros metales.

El ejemplo que se acaba de exponer se encuentra también en el trabajo desarrollado por Baies y colaboradores [94] en el cual sintetizaron fosfato monobásico de hierro ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) mediante precipitación en medio acuoso y a temperatura ambiente. La **figura 1.10** muestra las curvas de Análisis Térmico Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC) del material sintetizado. El primer pico endotérmico que aparece a 240°C corresponde a la condensación del $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ que mediante la pérdida de 2 moléculas de H_2O forma la especie intermedia $\text{H}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ identificada mediante DRX. Un segundo proceso, en este caso exotérmico aparece a 527°C y corresponde a la formación de $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ mediante la pérdida de una tercera molécula de H_2O .

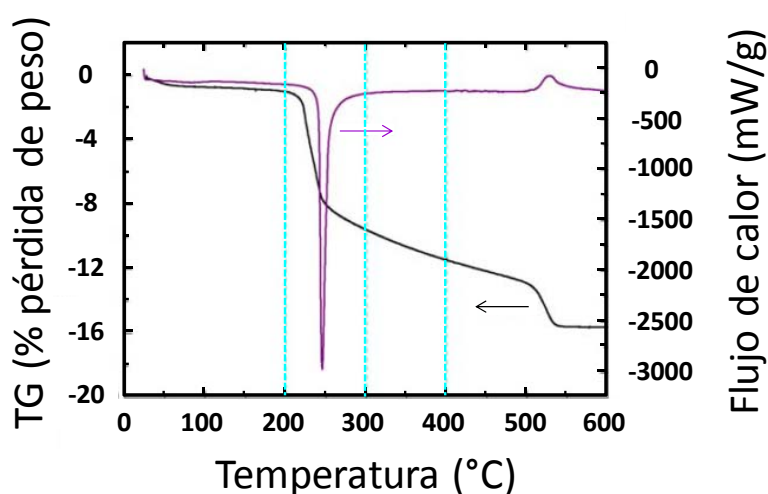


Figura 1.10. Curvas TGA y DSC del $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ bajo atmósfera de argón [94].

En la bibliografía también se recogen otros trabajos dedicados a diferentes fosfatos ácidos de hierro como el fosfato de hierro $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$ o el fosfato de hierro (II) $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ hidratado^[65,95,96].

Por otro lado, la descomposición térmica del $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estudiada por Boonchom y colaboradores^[97] comprende un proceso complejo mediante el cual el fosfato pierde inicialmente las dos moléculas de H_2O de coordinación y posteriormente las dos moléculas de H_2O procedentes de las condensaciones intramoleculares de los grupos protonados del fosfato en los últimos procesos. En la **figura 1.11** se presentan las curvas TGA-DTG-DTA del fosfato acompañadas de la secuencia de transformaciones que sufre y los compuestos intermedios que se forman.

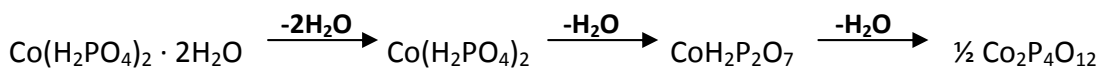
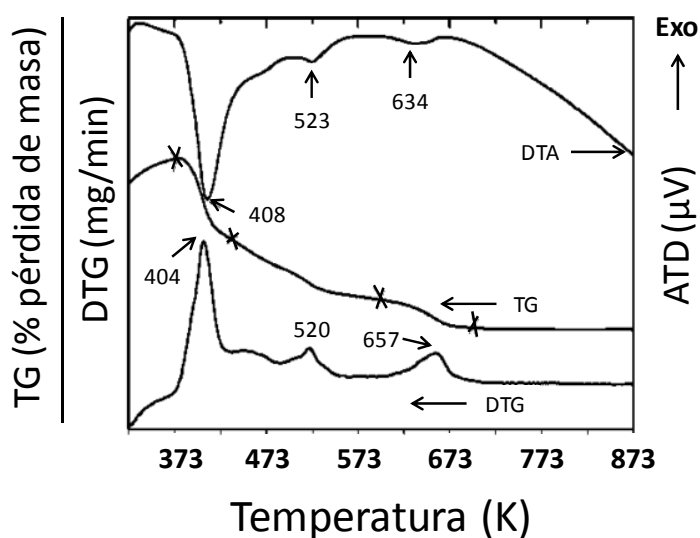


Figura 1.11. Curvas TG-DTG-DTA del $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bajo atmósfera de aire y secuencia de reacciones de deshidratación^[97].

Además de estos trabajos, en la bibliografía también se encuentran otros dedicados a la síntesis y caracterización de fosfatos de otros metales como Mn o Ni^[68,98,99].

Si nos fijamos en los ejemplos que se han citado en cuanto a la síntesis y a la evolución térmica de los fosfatos de aluminio, parece que no termina de existir un acuerdo en la literatura acerca tanto de los productos formados como de la evolución térmica de los mismos.

Como se ha explicado anteriormente, el pH de síntesis y la estequiometría son parámetros fundamentales que predicen la formación de según qué productos. Pero mientras que para los casos expuestos de fosfatos que no son de aluminio sí se encuentran más trabajos en los que se habla de la síntesis de fosfatos ácidos y de su evolución con la temperatura, en el caso del fosfato de aluminio no ocurre. La síntesis del fosfato de aluminio y su evolución térmica se tratan de manera simplificada, debido probablemente a que al ser el AlPO_4 un compuesto conocido desde hace años y que presenta muy buenas propiedades tanto químicas como térmicas, los trabajos están más centrados a su empleo en nuevos campos o en modificar tamaños o geometrías, dejando de lado la importancia del control de los parámetros de síntesis del fosfato con el fin de obtener diferentes tipos de fosfato, que se puede traducir en la posibilidad de diseñar un tipo de fosfato de aluminio con características composicionales, morfológicas y estructurales específicas para su empleo en según qué campo.

1.3. Retardantes de llama.

El uso de los materiales poliméricos en nuestra vida cotidiana se ha extendido de manera notoria en los últimos años debido principalmente a la combinación de propiedades, el bajo peso y la facilidad de procesado que presentan. Este tipo de materiales tiene actualmente importantes aplicaciones en sectores tan importantes y variados como el alimentario, el textil, la automoción o la construcción de edificios. En cada sector, estos materiales deben cumplir las especificaciones exigidas para cada aplicación. En sectores como la automoción o la construcción las regulaciones están orientadas hacia la seguridad humana y la prevención de catástrofes o siniestros.

Uno de los mayores problemas que presentan los polímeros sintéticos es su elevada inflamabilidad^[100], por lo que en este sentido, uno de los ámbitos más controlados y al cual se le ha prestado y se le presta mayor atención es el relacionado con el comportamiento de estos materiales frente al fuego^[101]. El principal objetivo es conseguir que los materiales, que en determinadas circunstancias puedan entrar en contacto con calor y/o fuego, sean capaces de retrasar o incluso evitar, en la medida de lo posible, la aparición de la llama, el goteo y/o la formación de humos tóxicos.

1.3.1. Proceso de combustión y retardantes de llama.

Cuando un polímero es expuesto a una fuente de calor puede darse la pirólisis o descomposición del material que genera productos volátiles inflamables, los cuales, al entrar en contacto con el aire (oxígeno) y alcanzar una temperatura lo suficientemente alta, pueden provocar la ignición del material (aparición de la llama). Si la cantidad de calor generado en la ignición es lo suficientemente alta como para mantener la velocidad de descomposición del polímero, se produce el proceso de combustión del material.

En general, la combustión se define como el proceso mediante el cual se produce la oxidación del material acompañada de desprendimiento de energía y que habitualmente se manifiesta por incandescencia o llama^[102]. En este proceso, deben coincidir de manera indispensable tres factores: un combustible, un comburente y una

fuelle de calor (**Fig. 1.12**), siendo el combustible el elemento que arde y el comburente el elemento oxidante, que en la mayoría de los casos es oxígeno. La fuente de calor se puede deber a procesos de radiación, conducción o convección.

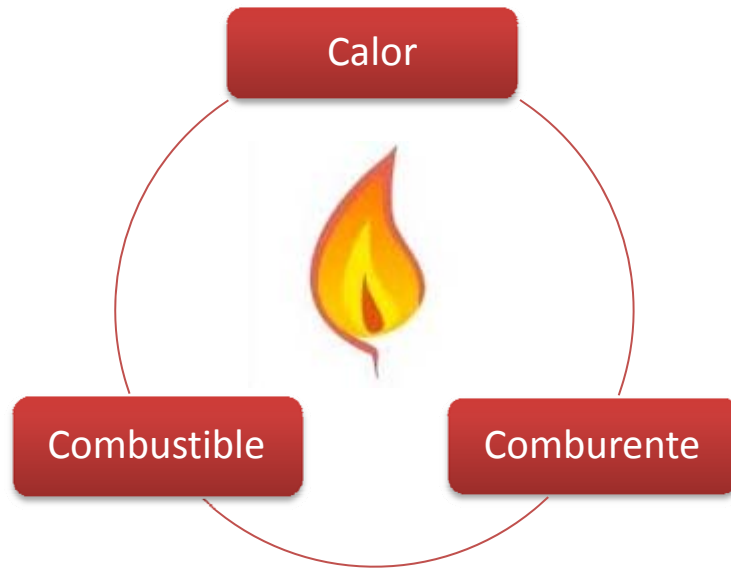


Figura 1.12. Factores que constituyen el proceso de combustión.

El proceso global es complejo e implica diversas reacciones y fenómenos de transporte en las fases sólida y gaseosa así como en las interfases. En general, la cantidad de energía requerida para iniciar la combustión varía en función de las características físicas del material ^[63]. En la **figura 1.13** se presenta la evolución del fuego con el tiempo desde el momento de la ignición.

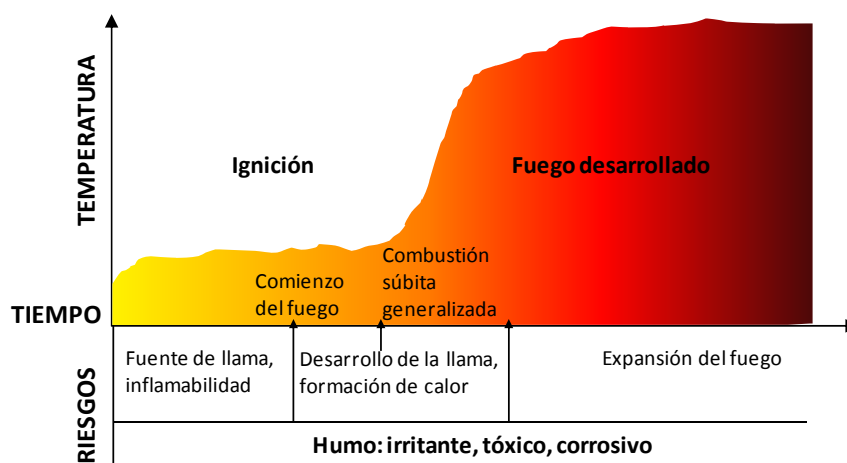


Figura 1.13. Evolución del fuego con el tiempo.

Iniciada la combustión, el fuego produce calor y calienta el combustible, mientras que el aire permite el autosostenimiento de la llama debido al aporte de oxígeno. Para conseguir apagarlo es necesario interrumpir la relación entre estos tres elementos, por ello, la principal labor de los denominados **retardantes de llama** es evitar, retrasar o disminuir los efectos del proceso de combustión^[103].

El recubrimiento de cables eléctricos es uno de los campos en los que se requiere que el material posea carácter retardante de llama^[104]. En general, los cables se encuentran sometidos a valores de intensidad de corriente muy elevados y este hecho se traduce en calor y en la posibilidad de que se produzca el proceso de combustión. Un aspecto importante es conseguir que, a pesar de que el cable se esté quemando, éste siga funcionando durante un determinado tiempo, por ejemplo en cables de seguridad. El recubrimiento de cables suele estar formado por poliolefinas como polietilenos (PE), polipropilenos (PP) o copolímeros de etileno con vinil acetato (EVA)^[105–107]. El problema principal es que estos polímeros no poseen, por sí solos, la capacidad de retrasar o evitar que la combustión se produzca, por lo que se requiere el uso de otros retardantes de llama como hidróxidos metálicos, por ejemplo de aluminio o magnesio^[108].

1.3.1.1. Sistemas retardantes de llama.

Como se acaba de comentar, los sistemas retardantes de llama están destinados a inhibir o frenar el proceso de combustión del polímero. En función de su naturaleza, estos sistemas pueden actuar químicamente (por reacciones en fase gas o condensada) o físicamente (por enfriamiento, por dilución del combustible o por formación de una capa protectora)^[63].

- **Acción química:** el efecto retardante de llama a través de la modificación química del proceso de quemado, puede darse tanto en fase gaseosa como condensada. El mecanismo de radicales libres que se produce durante el proceso de combustión puede ser frenado por la incorporación de aditivos retardantes de llama que liberan de forma preferencial radicales específicos (Cl^\bullet , Br^\bullet , etc) en la fase gas. Estos radicales pueden reaccionar con especies altamente reactivas (como H^\bullet y OH^\bullet) formando moléculas menos reactivas o incluso inertes. De esta manera se produce una marcada disminución en la exotermicidad de la reacción que se traduce en una disminución de la temperatura y, por tanto, una reducción en la cantidad de combustible producido. En fase condensada se pueden dar dos mecanismos. El retardante de llama puede acelerar la ruptura de las cadenas de polímero, provocando el goteo del mismo y alejándose así de la zona de actuación de la llama. De manera alternativa, el retardante puede provocar la formación de una capa carbonizada o vítrea por transformaciones químicas de las cadenas de polímero que están sufriendo la degradación.
- **Acción física:** la descomposición endotérmica de algunos retardantes de llama induce a una disminución de la temperatura por el consumo de calor, que implica el enfriamiento del medio de reacción por debajo de la temperatura de combustión del polímero. En esta categoría son comúnmente conocidos retardantes de llama como el $\text{Al}(\text{OH})_3$ (conocido en la literatura específica como ATH) o el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (DMH). Cuando el retardante de llama descompone, con formación de gases inertes como H_2O , CO_2 o NH_3 , la mezcla de gas combustible se diluye, limitando así la concentración de reactivos y la posibilidad de ignición. Además, algunos aditivos retardantes conducen a la formación de una capa protectora sólida (char) entre la fase gaseosa en la cual ocurre la combustión y

la fase sólida en la que tiene lugar la degradación térmica. De este modo, la capa protectora limita la transferencia de materia así como la de gases combustibles y oxígeno. Como resultado, la cantidad de gases de descomposición disminuye significativamente.

1.3.1.2. Aditivos retardantes de llama.

Durante muchos años los compuestos halogenados fueron los materiales retardantes de llama por excelencia, debido a las buenas prestaciones que desarrollan frente al calor y el fuego. Sin embargo, durante su descomposición, estos compuestos desprenden humos y sustancias tóxicas que afectan a la salud humana y al medio ambiente. Por esta razón, y aunque en la actualidad este tipo de compuestos siguen siendo empleados para determinadas aplicaciones, la tendencia global está orientada a sustituirlos por otros materiales con iguales propiedades pero con menores efectos tóxicos^[109,110].

Los hidróxidos metálicos, de aluminio o magnesio, son ampliamente empleados en el recubrimiento de cables actuando, como se ha mencionado anteriormente, mediante un mecanismo retardante físico. Este tipo de materiales descomponen a temperaturas mayores que las de procesamiento del polímero y cerca de su temperatura de descomposición mediante un proceso endotérmico, en el cual se libera agua que diluye la mezcla gaseosa combustible, favoreciendo así la formación de la capa cerámica protectora^[111].



Otros retardantes de llama ampliamente empleados son los que contienen fósforo, tanto derivados orgánicos como inorgánicos. Su descomposición térmica produce fases de fosfato condensadas y la liberación de agua (**Figura 1.14**). El agua y gases liberados diluyen la mezcla combustible a la vez que las fases condensadas de fosfato participan en la formación de la capa protectora que protege el material limitando la

volatilización de la mezcla combustible y la difusión de oxígeno así como aislando el interior del cable de la fuente de calor^[63].

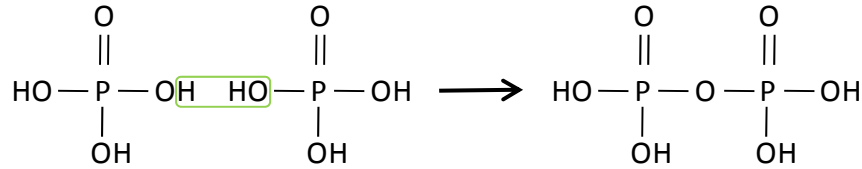


Figura 1.14. Reacción de condensación de los derivados fosforados.

En la **figura 1.15** se muestra el consumo de los diferentes retardantes de llama a nivel mundial, observándose que el más empleado es el ATH seguido de los retardantes bromados para aplicaciones específicas que, como se ha mencionado, están tendiendo a ser sustituidos por otros debido a su efecto nocivo.

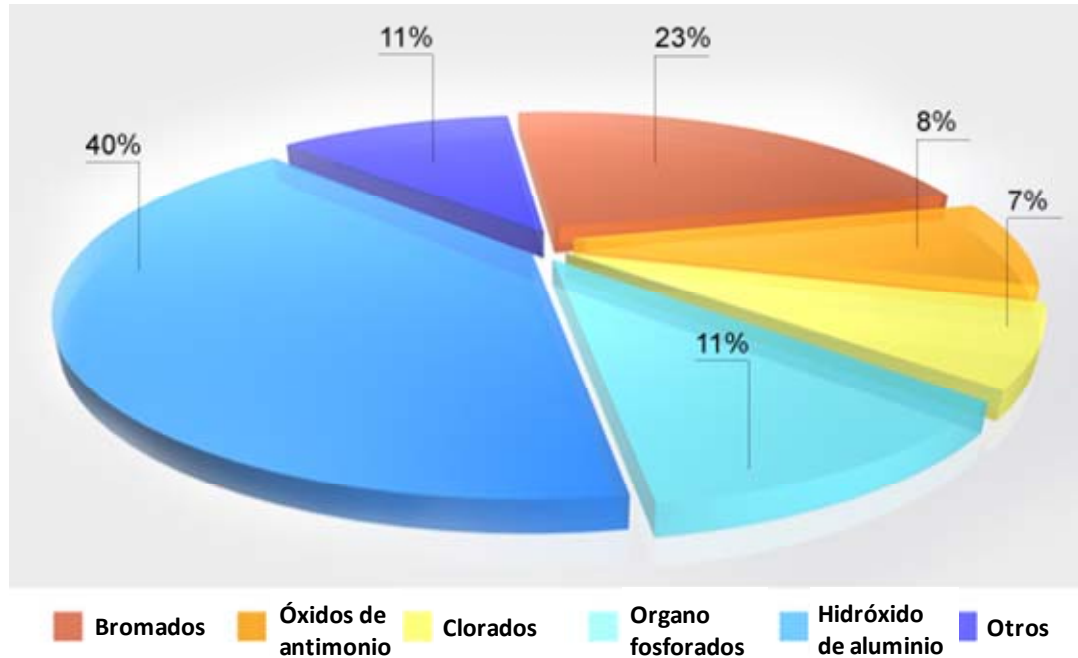


Figura 1.15. Consumo mundial de retardantes de llama (2007) ^[112].

Sin embargo, estos sistemas retardantes de llama presentan importantes desventajas. Tomando como ejemplo el ATH, su uso requiere una alta proporción de carga dentro del polímero, llegando a niveles de carga aproximados del 60 %. Estos niveles son necesarios para conseguir la resistencia al fuego en cables, pero el empleo de estos niveles de carga implica una pérdida de flexibilidad de los productos finales, un empeoramiento de sus propiedades mecánicas y problemas en las etapas de mezclado y extrusión del material^[63].

Debido a estos problemas, ha surgido un nuevo tipo de materiales llamados nanocompuestos, capaces de evitar las desventajas de los sistemas retardantes de llama tradicionales.

1.3.2. Nanocompuestos como agentes retardantes de llama.

Generalmente, el término nanocompuesto se refiere a materiales compuestos de dos fases en los cuales la carga se dispersa en la matriz polimérica a escala nanométrica. Dependiendo del número de dimensiones que se encuentren en el rango nanométrico las nanocargas pueden ser partículas, láminas o fibras con 3, 2 o 1 dimensión en el rango nanométrico respectivamente.

En las últimas dos décadas, las investigaciones tanto académicas como industriales, han ido dirigidas hacia la incorporación de cargas inorgánicas de tamaño nanométrico debido a que presentan importantes mejoras, tanto mecánicas como de resistencia al fuego con respecto a los polímeros vírgenes o a las cargas convencionales^[63,113–115]. Además, la carga necesaria de este tipo de nanorellenos suele estar por debajo del 10 % (en lugar del 60 % que se ha mencionado anteriormente para el ATH). De esta manera, se consiguen desarrollar productos finales de menor coste y mayor facilidad de procesamiento^[116].

Sin embargo, un aspecto crucial en la fabricación de estos sistemas retardantes de llama es la dispersión del agente en la matriz, lo cual repercute en el rendimiento final. Además, estos problemas de dispersión aumentan si la carga a incorporar es de tamaño

nanométrico. Si bien existen diferentes procedimientos ampliamente abordados en la literatura especializada, en el estado de la técnica no se conoce un procedimiento que permita el empleo sinérgico de combinaciones de agentes retardantes nanométricos de forma eficiente.

1.3.2.1. Nanocargas inorgánicas.

En los últimos años se están empleando con mayor asiduidad formulaciones con arcillas especiales, de tipo filosilicatos laminares y pseudolaminares, como aditivos para mejorar el comportamiento frente al fuego de polímeros en combinación con retardantes de llama tradicionales^[117,118]. El uso de estos filosilicatos inhibe o dificulta el proceso de combustión, puesto que modifica la conductividad térmica y la viscosidad del material resultante. Los filosilicatos también mejoran la integridad de la capa de carbonilla (char). Un filosilicato laminar ampliamente utilizado es la montmorillonita^[119–121]. Esta arcilla laminar suele incorporarse en su forma organofilizada, facilitando la compatibilización de la superficie hidrofílica del filosilicato con la matriz polimérica y así lograr la exfoliación y dispersión de sus láminas. Sin embargo, debido a la naturaleza orgánica del modificante, el empleo de este aditivo queda relegado a sistemas en los que no se requieran temperaturas de procesamiento altas, que degradarían las cadenas orgánicas del modificante.

Las arcillas de tipo filosilicato laminares y pseudolaminares tienen la capacidad de soportar diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos sobre su superficie debido a sus características superficiales y estructurales, en especial su elevada superficie específica. Entre los compuestos que se pueden adsorber o soportar se incluyen no sólo compuestos orgánicos sino también sustancias de diferente naturaleza, como pueden ser metales, óxidos metálicos o hidróxidos metálicos^[122].

Otro tipo de arcilla especial habitualmente utilizada como carga es la sepiolita, que se puede emplear para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases en polímeros^[123,124].

1.3.2.1.1. Sepiolita.

La sepiolita es un silicato magnésico hidratado que pertenece al grupo de los silicatos pseudolaminares con fórmula molecular $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y se caracteriza porque la forma de sus partículas no es laminar sino acicular, en forma de microfibras con una longitud media de 1 a 2 μm . Su estructura comprende capas tetraédricas de silicio y octaédricas de magnesio colocadas de forma que se generan canales zeolíticos de dimensiones de $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$, donde alberga agua^[125] (**Fig. 1.16**).

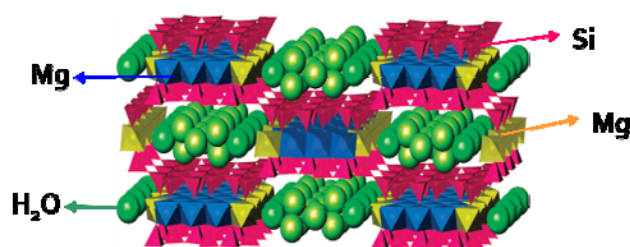
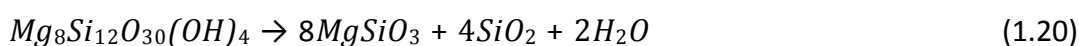
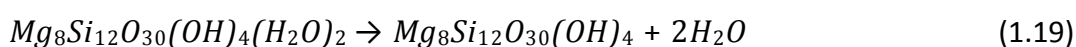
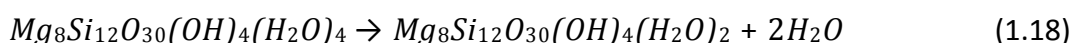


Figura 1.16. Estructura de la sepiolita^[126].

El estudio realizado mediante análisis termodiferencial y termogravimétrico de la sepiolita muestra cuatro pérdidas de peso hasta 820°C que corresponden con la pérdida de agua adsorbida, la de agua de hidratación, la de agua de coordinación y la de agua procedente de la deshidroxilación, pasando, desde la sepiolita a silicatos magnésicos hidratados intermedios y finalmente, un silicato magnésico deshidratado (enstatita)^[127]. Las reacciones de deshidratación correspondientes se presentan a continuación:



A pesar de que, como se ha comentado anteriormente, una de las arcillas más empleadas como cargas retardantes de llama sea la montmorillonita^[119–121], también existen trabajos en la bibliografía en los cuales se ha estudiado el efecto de esta nanoarcilla en diferentes composites^[123,124,128] y se ha observado que la incorporación de la sepiolita produce importantes mejoras en las propiedades mecánicas^[129] y en la estabilidad térmica^[130,131] de los polímeros incluso a bajos niveles de carga. Parece que la sepiolita, empleada como nanorelleno, se dispersa más fácilmente en el polímero que la montmorillonita debido a que presenta menor tendencia a aglomerarse por presentar menor superficie de contacto^[132]. Además se ha estudiado el efecto retardante de llama de la sepiolita y se ha visto que presenta un comportamiento sinérgico al usarla conjuntamente con la montmorillonita^[133]. La interacción entre ambos nanorrellenos, produce un aumento del tiempo de ignición y una marcada disminución de la velocidad de liberación de calor. También se ha visto cómo la sepiolita promueve la formación de una capa de carbonilla reforzada y homogénea en la superficie del material compuesto, además de mejorar sus propiedades mecánicas^[134].

1.3.2.1.2. Fosfatos.

Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos basados en fósforo, tanto orgánicos como inorgánicos, son empleados habitualmente en sistemas retardantes de llama debido a que producen ácido fosfórico que condensa rápidamente para dar lugar a fases de fosfato condensadas y a la liberación de agua^[135–137].

El agua y gases liberados diluye la mezcla combustible, a la vez que las fases condensadas de fosfato participan en la formación de la capa protectora que protege el material, limitando la volatilización de la mezcla combustible y la difusión de oxígeno así como aislando el interior del cable de la fuente de calor. En la **figura 1.17** se muestra un esquema de cómo actúa un retardante de llama intumescente de este tipo.

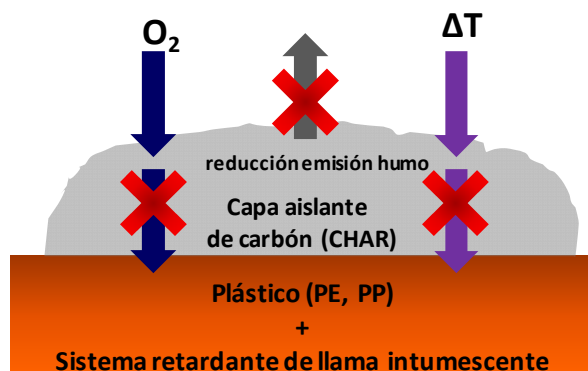


Figura 1.17. Mecanismo de sistema retardante de llama intumescente^[138].

El polifosfato amónico es una sal inorgánica de ácido fosfórico y amonio (**Fig. 1.18a**) con longitudes de cadena variables. Su característica principal como retardante de llama se basa en su intumescencia, es decir, crea una capa voluminosa de ceniza mediante un proceso de expansión que protege al material que queda dentro del ataque del fuego (**Fig. 1.18b**). La degradación térmica del polifosfato amónico crea grupos fosfato ácidos que condensan por deshidratación conduciendo a estructuras de fosfatos condensados y ácido polifosfórico que se libera. Este ácido liberado reacciona con polímeros que contengan oxígeno o nitrógeno en las cadenas, catalizando su degradación, y ayudando así a formar la capa protectora de ceniza ^[54,63,139,140]. La formación del sólido protector se ve también asistido por la fase líquida que forma el P_2O_5 , el cual presenta un punto de fusión bajo, de $562^{\circ}C$ ^[141].

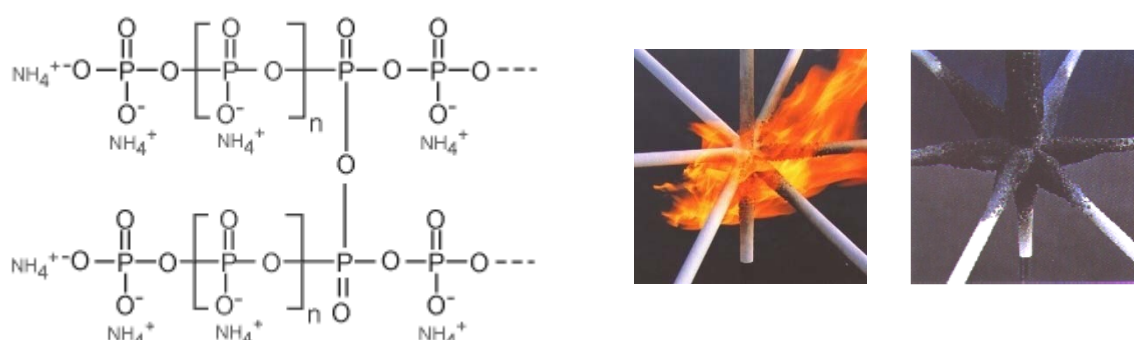


Figura 1.18. (a) Estructura del polifosfato amónico. (b) Evolución de un material intumescente sometido a una llama^[142].

Por otro lado, el α -fosfato de circonio (α -Zr(HPO₄)₂·H₂O) presenta estructura laminar y es un compuesto de intercalación con buenas propiedades químicas y buena estabilidad térmica^[143]. Las investigaciones de este compuesto para ser empleado como retardante de llama se deben a que presenta una estructura laminar al igual que la montmorillonita. Las buenas propiedades retardantes de llama de este compuesto se atribuyen principalmente a la carbonización catalítica del polímero por parte del fosfato. Además, aumenta la cantidad del residuo de ceniza del nanocompuesto que lo aísla del fuego^[143–145]. El problema de este material es que al estar formulado con circonio, el coste de producción no sería viable para ser llevado a escala industrial.

Como se ha mencionado, el empleo de nanocargas retardantes de llama presenta la ventaja de que se consiguen importantes mejoras en el comportamiento de los polímeros frente al fuego, disminuyendo el contenido necesario en comparación con las cargas micrométricas. Sin embargo, también presentan un importante problema, la aglomeración. La dispersión de las nanopartículas dentro del compuesto polimérico se convierte en una tarea complicada debido a la tendencia a la aglomeración que presentan, derivada de su pequeño tamaño. Si se consigue la introducción de estas nanopartículas mediante un vehículo/soporte, que las mantenga dispersas, y que ambos compuestos posean propiedades retardantes, se puede conseguir una mejora en las propiedades del composite.

Por tanto, y recapitulando, hasta este momento, en la parte final de la introducción de esta memoria se han intentado recoger los aspectos más relevantes acerca de los problemas de inflamabilidad que presentan los polímeros, así como los retardantes de llama comúnmente empleados. Además, partiendo de que existen numerosos retardantes basados en fósforo y que los fosfatos de aluminio presentan buena estabilidad química y térmica, se ha ahondado en el estudio de este tipo de fosfatos tanto químicamente como también en su evolución térmica. Debido a que las arcillas son empleadas también en este tipo de polímeros retardantes, se ha pensado en la posibilidad de complementar las propiedades de la sepiolita con las del fosfato de aluminio nanométrico si éste se soporta sobre la arcilla.

El objetivo de este trabajo es, por tanto, el estudio de los diferentes aspectos por separado, es decir, se ha convertido en un trabajo de etapas consecutivas las cuales, y a modo resumen se exponen a continuación:



1.4. Bibliografía.

- [1] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere & L. Nicole "'Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials." *Comptes Rendus Chimie*, [13] 1-2 3-39 **2010**
- [2] B. Boonchom, S. Youngme, S. Maensiri & C. Danvirutai "Nanocrystalline serratbrancaite ($\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) prepared by a simple precipitation route at low temperature." *Journal of Alloys and Compounds*, [454] 1-2 78-82 **2008**
- [3] A.G. Walton "The formation and properties of precipitates." **1967**
- [4] O. Söhnel & J. Garside "Precipitation: basic principles and industrial applications." **1992**
- [5] Y. Arai "Chemistry of powder production." **1996**
- [6] J.J. De Yoreo & P.G. Vekilov "Principles of Crystal Nucleation and Growth." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, [54] 1 57-93 **2003**
- [7] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko & C.J. O'Connor "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles." *Chemical reviews*, [104] 3893-3946 **2004**
- [8] M.D. Sikirić & H. Füredi-Milhofer "The influence of surface active molecules on the crystallization of biominerals in solution." *Advances in colloid and interface science*, [128-130] 2006 135-58 **2006**
- [9] D.R. Crow "Principles and applications of electrochemistry." **1994**
- [10] W. Stumm & J.J. Morgan "Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters." **1996**
- [11] J.W. Zhang & G.H. Nancollas "Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts." *Reviews in Mineralogy*, 365-396 **1990**
- [12] L.C. Soare, P. Bowen, J. Lemaitre & H. Hofmann "Precipitation of nanostructured copper oxalate: substructure and growth mechanism." *Journal of Physical Chemistry B*, [110] 36 17763-71 **2006**
- [13] J.E. Rodríguez-Páez "Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el Método de Precipitación Controlada." **1999**
- [14] R. Rodríguez-Clemente "Complexing and growth units in crystal growth from solutions of electrolytes." *Journal of Crystal Growth*, [98] 617-629 **1989**

- [15] J.E. Rodríguez-Páez "Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación." *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, [40] 3 173-184 **2001**
- [16] W. Stumm, L. Sigg & B. Sulzberger "Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems." **1992**
- [17] A.S. Bramley, M.J. Hounslow & R.L. Ryalls "Aggregation during precipitation from solution . Kinetics for calcium oxalate monohydrate." *Chemical Engineering Science*, [52] 5 747-757 **1997**
- [18] I.M. Kolthoff "Quantitative chemical analysis." **1969**
- [19] G.P. Demopoulos "Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties." *Hydrometallurgy*, [96] 3 199-214 **2009**
- [20] "<http://goldbook.iupac.org/>." *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*,
- [21] V. LaMer & R.H. Dinegar "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols." *Journal of the American Chemical Society*, [72] 11 4847-4854 **1950**
- [22] P.J. Murphy, A.M. Posner & J.P. Quirk "Characterization of Partially Neutralized Ferric Chloride Solutions." *Journal of Colloid and Interface Science*, [56] 2 284-297 **1976**
- [23] G.H. Bogush & C.F. Zukoski "Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model." *Journal of Colloid and Interface Science*, [142] 1 19-34 **1991**
- [24] M. Donnet, P. Bowen & J. Lemaître "A thermodynamic solution model for calcium carbonate: Towards an understanding of multi-equilibria precipitation pathways." *Journal of colloid and interface science*, [340] 2 218-24 **2009**
- [25] N. Jongen, P. Bowen, J. Lemaître, J.C. Valmalette & H. Hofmann "Precipitation of Self-Organized Copper Oxalate Polycrystalline Particles in the Presence of Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): Control of Morphology." *Journal of Colloid and Interface Science*, [226] 2 189-198 **2000**
- [26] E.J. B. Kolthoff, I.M. Sandell & E.B. Meehan "Quantitative chemical analysis." *Journal of Chemical Education*, [47] 9 **1969**
- [27] R. Beck & J.P. Andreassen "Influence of Crystallization Conditions on Crystal Morphology and Size of CaCO_3 and Their Effect on Pressure Filtration." *AIChE Journal*, [58] 1 107-121 **2012**
- [28] A. Davoodi & B. Hashemi "Investigation of the effective parameters on the synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles by chemical coprecipitation method." *Journal of Alloys and Compounds*, [512] 1 179-184 **2012**

- [29] V.G. Deshmane & Y.G. Adewuyi "Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO_2): Effects of different process parameters." *Microporous and Mesoporous Materials*, [148] 1 88-100 **2012**
- [30] W. Cheng, Z. Li & G.P. Demopoulos "Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of MgCl_2 with Na_2CO_3 ." *Chinese Journal of Chemical Engineering*, [17] 4 661-666 **2009**
- [31] D. Panias & A. Krestou "Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions." *Powder Technology*, [175] 3 163-173 **2007**
- [32] G. Chen, X. Song & T.J. Richardson "Electron Microscopy Study of the LiFePO_4 to FePO_4 Phase Transition." *Electrochemical and Solid-State Letters*, [9] 6 A295 **2006**
- [33] O. Mekmene, S. Quillard, T. Rouillon, J.M. Boulter, M. Piot & F. Gaucheron "Effects of pH and Ca/P molar ratio on the quantity and crystalline structure of calcium phosphates obtained from aqueous solutions." *Dairy Science and Technology*, [89] 3-4 301-316 **2009**
- [34] Y. Li & G. Demopoulos "Precipitation of nanosized titanium dioxide from aqueous titanium (IV) chloride solutions by neutralization with MgO ." *Hydrometallurgy*, [90] 1 26-33 **2008**
- [35] Q. Song, Z. Tang, H. Guo & S.L.I. Chan "Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values." *Journal of Power Sources*, [112] 428-434 **2002**
- [36] C.P. García, C. Paucar, J. Gaviria & A. Durán "Effect of Some Physical-Chemical Variables in the Synthesis of Hydroxyapatite by the Precipitation Route." *Key Engineering Materials*, [284-286] 47-50 **2005**
- [37] B.M. Ocaña, R. Rodriguez-Clemente & C.J. Serna "Uniform Colloidal Particles in Solution: Formation Mechanisms." *Advanced Materials*, 2-6 **1995**
- [38] M. Badsar & M. Edrissi "Synthesis and characterization of different nanostructures of cobalt phosphate." *Materials Research Bulletin*, [45] 9 1080-1084 **2010**
- [39] C.R. Kothapalli, M. Wei, R.Z. Legeros & M.T. Shaw "Influence of temperature and aging time on HA synthesized by the hydrothermal method." *Journal of materials science. Materials in medicine*, [16] 5 441-446 **2005**
- [40] P. Wang, C. Li, H. Gong, H. Wang & J. Liu "Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple wet precipitation method." *Ceramics International*, [37] 8 3365-3370 **2011**

- [41] H. Li, J. Addaimensah, J. Thomas & A. Gerson "The crystallization mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions." *Journal of Crystal Growth*, [279] 3-4 508-520 **2005**
- [42] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots & B. Vertruyen "Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO_3 by precipitation in aqueous basic solution below 100°C ." *Journal of the European Ceramic Society*, [29] 8 1457-1462 **2009**
- [43] M. Viviani, M.T. Buscaglia, A. Testino, V. Buscaglia, P. Bowen & P. Nanni "The influence of concentration on the formation of BaTiO_3 by direct reaction of TiCl_4 with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in aqueous solution." *Journal of the European Ceramic Society*, [23] 1383-1390 **2003**
- [44] M. Sadiq, M. Bensitel, C. Lamonier & J. Leglise "Influence of the nature of precipitating basic agent on the synthesis of catalytic magnesium phosphate materials." *Solid State Sciences*, [10] 4 434-437 **2008**
- [45] M. Hosseinizori, F. Bondioli, T. Manfredini & E. Taherinassaj "Effect of synthesis parameters on a hematite–silica red pigment obtained using a coprecipitation route." *Dyes and Pigments*, [77] 1 53-58 **2008**
- [46] J. Lu, L. Qiu & B. Qu "Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method." *Journal of Crystal Growth*, [267] 3-4 676-684 **2004**
- [47] T.V. Kulakovskaya, V.M. Vagabov & I.S. Kulaev "Inorganic polyphosphate in industry, agriculture and medicine: modern state and outlook." *Process Biochemistry*, [47] 1-10 **2012**
- [48] J.P. Attfield "Phosphates." *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, V 6896-6901 **2001**
- [49] R. Rosseto, A. dos Santos & F. Galembeck "Hydrous non-crystalline phosphates: structure, function and a new white pigment." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [17] 8 1465-1472 **2006**
- [50] L. van Wüllen, S. Wegner & G. Tricot "Structural changes above the glass transition and crystallization in aluminophosphate glasses: an in situ high-temperature MAS NMR study." *The journal of physical chemistry. B*, [111] 26 7529-34 **2007**
- [51] Y. Bao & P.S. Nicholson " AlPO_4 Coating on Alumina/Mullite Fibers as a Weak Interface in Fiber-Reinforced Oxide Composites." *Journal of the American Ceramic Society*, [89] 2 465-470 **2006**
- [52] M. Beppu "Aluminum Phosphate Particles Containing Closed Pores: Preparation, Characterization, and Use as a White Pigment." *Journal of Colloid and Interface Science*, [178] 1 93-103 **1996**

- [53] D. Chen, L. He & S. Shang "Study on aluminum phosphate binder and related Al_2O_3 -SiC ceramic coating." *Materials Science and Engineering A*, [348] 1-2 29-35 **2003**
- [54] K. Zhao, W. Xu, L. Song, B. Wang, H. Feng & Y. Hu "Synergistic effects between boron phosphate and microencapsulated ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane composites." *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**
- [55] A.S. Wagh & S.Y. Jeong "Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I , A Dissolution Model of Formation." *Journal of the American Ceramic Society*, [86] 11 1838-1844 **2003**
- [56] F. Gutierrezmora, K. Goretta, D. Singh, J. Routbort, S. Sambasivan, K. Steiner, J. Adabie & K. Rangan "High-temperature deformation of amorphous AlPO_4 -based nanocomposites." *Journal of the European Ceramic Society*, [26] 7 1179-1183 **2006**
- [57] S.V. Dorozhkin "Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates." *Acta biomaterialia*, [6] 3 715-34 **2010**
- [58] B. Boonchom & S. Puttawong "Thermodynamics and kinetics of the dehydration reaction of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *Physica B: Condensed Matter*, [405] 9 2350-2355 **2010**
- [59] L. Zhang, M.E. Schlesinger & R.K. Brow "Phase Equilibria in the Fe_2O_3 - P_2O_5 System." *Journal of the American Ceramic Society*, [94] 5 1605-1610 **2011**
- [60] J.W. Fergus "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries." *Journal of Power Sources*, [195] 4 939-954 **2010**
- [61] B. Boonchom & S. Kongtaweelert "Study of kinetics and thermodynamics of the dehydration reaction of $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, [99] 2 531-538 **2009**
- [62] R. Kniep "Orthophosphates in the Ternary System Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O ." *Angewandte Chemie International Edition in English*, [25] 6 525-534 **1986**
- [63] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta & P. Dubois "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites." *Materials Science and Engineering: R: Reports*, [63] 3 100-125 **2009**
- [64] A.S. Wagh "Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications." **2004**
- [65] B. Boonchom, C. Danvirutai, S. Youngme & S. Maensiri "Simple Synthesis, Magnetic Properties, and Nonisothermal Decomposition Kinetics of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [47] 20 7642-7647 **2008**
- [66] X. Li, W. Zhang, G. Liu, L. Jiang, X. Zhu, C. Pan, D. Jiang & A. Tang "Effect of the P/Al ratio of Al-PO on the catalytic activity of o-methylation of catechol with methanol." *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, [79] 2 365-371 **2003**

- [67] H.R. Le, K.Y. Chen & C.A. Wang "Effect of pH and temperature on the morphology and phases of co-precipitated hydroxyapatite." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, [61] 3 592-599 **2011**
- [68] C. Danvirutai, B. Boonchom & S. Youngme "Nanocrystalline manganese dihydrogen phosphate dihydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposition product ($\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) obtained by simple precipitation route." *Journal of Alloys and Compounds*, [457] 1-2 75-80 **2008**
- [69] Y. Wan, C.D. Williams, C.V. a. Duke & J.J. Cox "Systematic studies on the effect of water content on the synthesis, crystallisation, conversion and morphology of AlPO_4 -5 molecular sieve." *Journal of Materials Chemistry*, [10] 12 2857-2862 **2000**
- [70] F. Lagno & G.P. Demopoulos "Synthesis of Hydrated Aluminum Phosphate, $\text{AlPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{AlPO}_4\text{-H}_3$), by Controlled Reactive Crystallization in Sulfate Media." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [44] 21 8033-8038 **2005**
- [71] J.M. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio & M. Macias "Effect of Phosphate Precursor and Organic Additives on the Structural and Catalytic Properties of Amorphous Mesoporous AlPO_4 Materials." *Chemistry of Materials*, [15] 17 3352-3364 **2003**
- [72] V. Siva Kumar, A.H. Padmasri, C.V.V. Satyanarayana, I. Ajit Kumar Reddy, B. David Raju & K.S. Rama Rao "Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether." *Catalysis Communications*, [7] 10 745-751 **2006**
- [73] I. Stratful, M.D. Scrimshaw & J.N. Lester "Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate." *Water Research*, [35] 17 4191-9 **2001**
- [74] A.K. Lynn & W. Bonfield "A Novel Method for the Simultaneous, Titrant-Free Control of pH and Calcium Phosphate Mass Yield." *Accounts of Chemical Research*, [38] 3 202-207 **2005**
- [75] J. García-Carmona, R. Rodríguez-Clemente & J. Gómez-Morales "Directed Crystallization of Selected Aluminophosphate Hydrates by pH Control." *Advanced Materials*, [10] 1 46-49 **1998**
- [76] S.V. Dorozhkin "Calcium orthophosphates." *Journal of Materials Science*, [42] 4 1061-1095 **2007**
- [77] L.S. Burrell, C.T. Johnston, D. Schulze, J. Klein, J.L. White & S.L. Hem "Aluminium phosphate adjuvants prepared by precipitation at constant pH. Part I: composition and structure." *Vaccine*, [19] 2-3 275-81 **2001**

- [78] Y. Zhang, J. Lu, J. Wang, S. Yang & Y. Chen "Synthesis of nanorod and needle-like hydroxyapatite crystal and role of pH adjustment." *Journal of Crystal Growth*, [311] 23-24 4740-4746 **2009**
- [79] K. Druppel, A. Hosch & G. Franz "The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ at temperatures below 200 °C: Experimental data on the stability of variscite and metavariscite $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *American Mineralogist*, [92] 10 1695-1703 **2007**
- [80] L. Zhang & H. Eckert "Influence of phosphate precursors on the structures of sodium aluminophosphates sols, gels and glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, [354] 1331-1337 **2008**
- [81] V. Uskoković & D.P. Uskoković "Nanosized hydroxyapatite and other calcium phosphates: chemistry of formation and application as drug and gene delivery agents." *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, [96] 1 152-91 **2011**
- [82] T. Roncal-Herrero, J.D. Rodríguez-Blanco, L.G. Benning & E.H. Oelkers "Precipitation of Iron and Aluminum Phosphates Directly from Aqueous Solution as a Function of Temperature from 50 to 200 °C." *Crystal Growth & Design*, [9] 12 5197-5205 **2009**
- [83] Y. Muraoka & K. Kihara "The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of AlPO_4 ." *Physics and Chemistry of Minerals*, [24] 4 243-253 **1997**
- [84] J.H. Morris, P.G. Perkins, A.E.A. Rose & W.E. Smith "The Chemistry and Binding Properties of Aluminium Phosphates." *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 173-194 **1954**
- [85] H.A. Graetsch "Monoclinic AlPO_4 tridymite at 473 and 463 K from X-ray powder data." *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, [58] 1 i18-i20 **2001**
- [86] J.H. Morris, P.G. Perkins, A.E.A. Rose & W.E. Smith "The chemistry and binding properties of aluminium phosphates." *Chemical Society Reviews*, [6] 173-194 **1977**
- [87] W. Mekky & P.S. Nicholson "Nano-aluminum-phosphate via a polymerized organic-inorganic complex route." *Journal of Materials Processing Technology*, [190] 1-3 393-396 **2007**
- [88] E. Erlenmeyer "Studien über phosphorsaure Salze." *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, [194] 196 **1878**
- [89] P. Hautefeuille & J. Margottet. *Comptes Rendus Chimie*, [106] 136 **1888**
- [90] F. D'Yvoire. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 2277 **1961**
- [91] A. Boule & F. D'Yvoire. *Comptes Rendus Chimie*, [245] 531 **1957**

- [92] C. Moorlag, Q. Yang, T. Troczynski, J. Bretherton & C. Fyfe "Aluminum Phosphates Derived from Alumina and Alumina-Sol-Gel Systems." *Journal of the American Ceramic Society*, [87] 11 2064–2071 **2004**
- [93] H. Han & D. Kim "Studies on Curing Chemistry of Aluminum-Chromium-Phosphates as Low Temperature Curable Binders." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, [26] 223-228 **2003**
- [94] R. Baies, V. Pralong, V. Caignaert & B. Raveau "Soft chemistry synthesis, structure and electrochemical characterization of iron phosphates $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ and $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$." *Materials Research Bulletin*, [41] 6 1170-1177 **2006**
- [95] E. Pierri, D. Tsamouras & E. Dalas "Ferric phosphate precipitation in aqueous media." *Journal of Crystal Growth*, [213] 1-2 93-98 **2000**
- [96] S. Scaccia "Thermoanalytical investigation of iron phosphate obtained by spontaneous precipitation from aqueous solutions." *Thermochimica Acta*, [383] 1-2 145-152 **2002**
- [97] B. Boonchom & C. Danvirutai "Study of the Dehydration of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *Journal of Chemical & Engineering Data*, [54] 4 1225-1230 **2009**
- [98] B. Boonchom, C. Danvirutai & S. Maensiri "Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation products." *Materials Chemistry and Physics*, [109] 2-3 404-410 **2008**
- [99] V. Koleva & D. Mehandjiev "Characterization of $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn, Co, Ni) and their in situ thermal decomposition by magnetic measurements." *Materials Research Bulletin*, [41] 3 469-477 **2006**
- [100] S.V. Levchik "Introduction to flame retardancy and polymer flammability." *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, 1-29 **2007**
- [101] G. Beyer "Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate." *Polymers for Advanced Technologies*, [17] 4 218-225 **2006**
- [102] "Diccionario De La Lengua Española: Real Academia Española. 22 Ed. Espasa Calpe." **2004**
- [103] J.Q. Wang & W.K. Chow "A brief review on fire retardants for polymeric foams." *Journal of Applied Polymer Science*, [97] 1 366-376 **2005**
- [104] C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots, B. Gilbert, A. Bernard & G. Beyer "Toward the understanding of the thermal degradation of commercially available fire-resistant cable." *Materials Letters*, [46] 2-3 160-168 **2000**

- [105] B. Li, H. Jia, L. Guan, B. Bing & J. Dai "A Novel Intumescent Flame-Retardant System for Flame-Retarded LLDPE/EVA Composites." *Polymer*, **2009**
- [106] D.C.O. Marney, L.J. Russell, T.M. Soegeng & V.P. Dowling "Mechanistic Analysis of the Fire Performance of a Fire Retardant System." *Journal of Fire Sciences*, [25] 6 471-497 **2007**
- [107] T.R. Hull, D. Price, Y. Liu, C.L. Wills & J. Brady "An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials." *Polymer Degradation and Stability*, [82] 2 365-371 **2003**
- [108] J. Zilberman, T.R. Hull, D. Price, G.J. Milnes & F. Keen "Flame retardancy of some ethylene–vinyl acetate copolymer based formulations." *Fire and Materials*, [24] 3 159-164 **2000**
- [109] C. Jiao, Z. Wang, X. Chen, & Y. Hu "Synthesis of a Magnesium/ Aluminum/Iron Layered Double Hydroxide and Its Flammability Characteristics in Halogen-Free, Flame-Retardant Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer Composites." *Polymer*, **2007**
- [110] S. Lu & I. Hamerton "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers." *Progress in Polymer Science*, [27] 8 1661-1712 **2002**
- [111] L. Chen & Y. Wang "A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants." *Polymers for Advanced Technologies*, [21] 1-26 **2009**
- [112] "<http://www.flameretardants-online.com>."
- [113] D.R. Paul & L.M. Robeson "Polymer nanotechnology: Nanocomposites." *Polymer*, [49] 15 3187-3204 **2008**
- [114] D. Tabuani, S. Ceccia & G. Camino "Polypropylene Nanocomposites, Study of the Influence of the Nanofiller Nature on Morphology and Material Properties." *Macromolecular Symposia*, [301] 1 114-127 **2011**
- [115] Z. Wang, E. Han & W. Ke "Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating." *Surface and Coatings Technology*, [200] 20-21 5706-5716 **2006**
- [116] G. Beyer "Nanocomposites-a new class of flame retardants." *Plastics, Additives and Compounding*, [11] 2 16-21 **2009**
- [117] A.B. Morgan "Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems." *Polymers for Advanced Technologies*, [17] 4 206-217 **2006**
- [118] P. Kiliaris & C.D. Papaspyrides "Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy." *Progress in Polymer Science*, [35] 7 902-958 **2010**

- [119] S. Bourbigot, F. Samyn, T. Turf & S. Duquesne "Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants." *Polymer Degradation and Stability*, [95] 3 320-326 **2010**
- [120] J. Zhang, J. Hereid, M. Hagen, D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, A. Fina, A. Castrovinci, G. Camino, F. Samyn & S. Bourbigot "Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE." *Fire Safety Journal*, [44] 4 504-513 **2009**
- [121] M. Cardenas, D. Garcialopez, I. Gobernadomitre, J. Merino, J. Pastor, J. Martinez, J. Barbeta & D. Calveras "Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites-Effect of particle size and surface treatment of ATH filler." *Polymer Degradation and Stability*, [93] 11 2032-2037 **2008**
- [122] P. Jaquotot, A. Campillo, J.J. Reinosa, J.J. Romero, M.A. Bengochea, A. Esteban-Cubillo, J. Santarén, E. Aguilar, R. Pina, C. Pecharroman, J.S. Moya & J.F. Fernández "Development of nanostructured multifunctional glazes." *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, [48] 2 95-98 **2009**
- [123] N.H. Huang "Synergistic flame retardant effects between sepiolite and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate (EVA) matrix." *eXPRESS Polymer Letters*, [4] 4 227-233 **2010**
- [124] M. Alkan & R. Benlikaya "Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites with Sepiolite and Heat-Treated Sepiolites." *Journal of Applied Polymer Science*, [112] 3764-3774 **2009**
- [125] A Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J. Moya, M. Barba, & C. Pecharroman "The role of magnesium on the stability of crystalline sepiolite structure." *Journal of the European Ceramic Society*, [28] 9 1763-1768 **2008**
- [126] J.J. Reinosa "Formación de esmaltes metalizados multifuncionales en soporte de gres porcelánico." **2011**
- [127] H. Nagata "On Dehydration of Bound Water of Sepiolite." *Clays and Clay Minerals*, [22] 3 285-293 **1974**
- [128] R. Gul, A. Islam, T. Yasin & S. Mir "Flame-Retardant Synergism of Sepiolite and Magnesium Hydroxide in a Linear Low-Density Polyethylene Composite." *Polymer*, [121] 2772-2777 **2011**
- [129] M. Darder, M. Lopez-Blanco, P. Aranda, A.J. Aznar, J. Bravo & E. Ruiz-Hitzky "Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites." *Chemistry of Materials*, [18] 1602-1610 **2006**
- [130] A. Toldy, N. Toth, P. Anna, G. Keglevich, K. Kiss & G. Marosi "Flame retardancy of epoxy resin with phosphorus- containing reactive amine and clay minerals." *Polymers for Advanced Technologies*, [17] 778-781 **2006**

- [131] R. Benlikaya, M. Alkan & I. Kaya "Preparation and Characterization of Sepiolite-Poly (ethyl methacrylate) and Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) Nanocomposites." *Polymer Composites*, 1585-1594 **2009**
- [132] E. Bilotti, H.R. Fischer & T. Peijs "Polymer Nanocomposites Based on Needle-like Sepiolite Clays: Effect of Functionalized Polymers on the Dispersion of Nanofiller, Crystallinity and Mechanical Properties." *Journal of Applied Polymer Science*, [107] 1116-1123 **2008**
- [133] B.B. Marosfoi, S. Garas, B. Bodzay, F. Zubonyai & G. Marosi "Flame retardancy study on magnesium hydroxide associated with clays of different morphology in polypropylene matrix." *Polymers for Advanced Technologies*, [19] 693-700 **2008**
- [134] N.H. Huang "Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene." *eXPRESS Polymer Letters*, [4] 12 743-752 **2010**
- [135] N.P. Suardana, M. Ku, & J. Lim "Effects of diammonium phosphate on the flammability and mechanical properties of bio-composites." *Materials and Design*, [32] 1990-1999 **2011**
- [136] S. Zhang, B. Li, M. Lin, Q. Li, S. Gao & W. Yi "Effect of a Novel Phosphorus-Containing Compound on the Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Polypropylene." *Polymer*, **2011**
- [137] Q. Tai, L. Song, X. Lu, H. Lu, Y. Hu & R. Yuen "Flame-Retarded Polystyrene with Phosphorus- and Nitrogen-Containing Oligomer: Preparation and Thermal Properties." *Polymer*, **2011**
- [138] "<http://www.pinfa.eu/>."
- [139] O. Schacker "Compounding with ammonium polyphosphate-based flame retardants." *Plastics Additives & Compounding*, April **2002**
- [140] C. Zhao, Y. Liu, D. Wang & Y. Wang "Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol)." *Polymer Degradation and Stability*, [93] 7 1323-1331 **2008**
- [141] W.M. Haynes & D.R. Lide "CRC Handbook of Chemistry and Physics. 91st Edition." **2010**
- [142] "<http://ahering.webs.com/intumescents.htm>."
- [143] D. Wang, X. Liu, J. Wang, Y. Wang, A. Stec & T.R. Hull "Preparation and characterisation of a novel fire retardant PET/ α -zirconium phosphate nanocomposite." *Polymer Degradation and Stability*, [94] 4 544-549 **2009**

[144] H. Lu, C.A. Wilkie, M. Ding & L. Song "Thermal properties and flammability performance of poly (vinyl alcohol)- α -zirconium phosphate nanocomposites." *Polymer Degradation and Stability*, [96] 885-891 **2011**

[145] J. Alongi & A. Frache "Flame retardancy properties of α -zirconium phosphate based composites." *Polymer Degradation and Stability*, [95] 9 1928-1933 **2010**

CAPÍTULO 2

Objetivos

Como se ha comentado en la introducción, uno de los principales problemas que presentan los materiales poliméricos en general, y los recubrimientos de cables en particular, es su elevada inflamabilidad. En este sentido, son muchos los esfuerzos dedicados por la comunidad científica para mejorar los materiales ya existentes.

Así mismo se han revisado las múltiples posibilidades que existen para mejorar el comportamiento de los polímeros frente al fuego, donde los fosfatos (principalmente amónicos) son una posibilidad.

El uso de nanopartículas es una alternativa que parece poder aportar mucho a este campo, siempre que el nivel nanoestructurado pueda preservarse durante su incorporación a los polímeros.

Por ello en la presente memoria se aborda, como objetivo general, el estudio de la síntesis de fosfatos ácidos de aluminio para su empleo en sistemas con propiedades retardantes de llama.

Para desarrollar este estudio completo, desde la síntesis de los fosfatos hasta el comportamiento de éstos en materiales poliméricos, el trabajo se ha subdividido en tres objetivos parciales:

- Estudiar la síntesis de fosfatos ácidos de aluminio.
 - Estudiar los parámetros que afectan a la síntesis de los fosfatos ácidos de aluminio mediante precipitación en medio acuoso, con el fin de poder diseñar fosfatos con características idóneas para la aplicación final.
 - Estudiar la síntesis heterogénea de fosfatos ácidos de aluminio, empleando como agente nucleante y soporte una arcilla de estructura fibrilar.
- Evaluar cómo afecta el empleo de un soporte arcilloso a las características del fosfato ácido de aluminio sintetizado y estudiar cómo se comporta térmicamente el fosfato soportado, con el fin de intentar entender la manera mediante la cual este aditivo puede mejorar las propiedades frente al fuego de un material.

- Incorporar el fosfato soportado sobre sepiolita a una matriz polimérica y establecer si se producen mejoras en el comportamiento mecánico e ignífugo del material compuesto, en comparación con los materiales ya existentes.

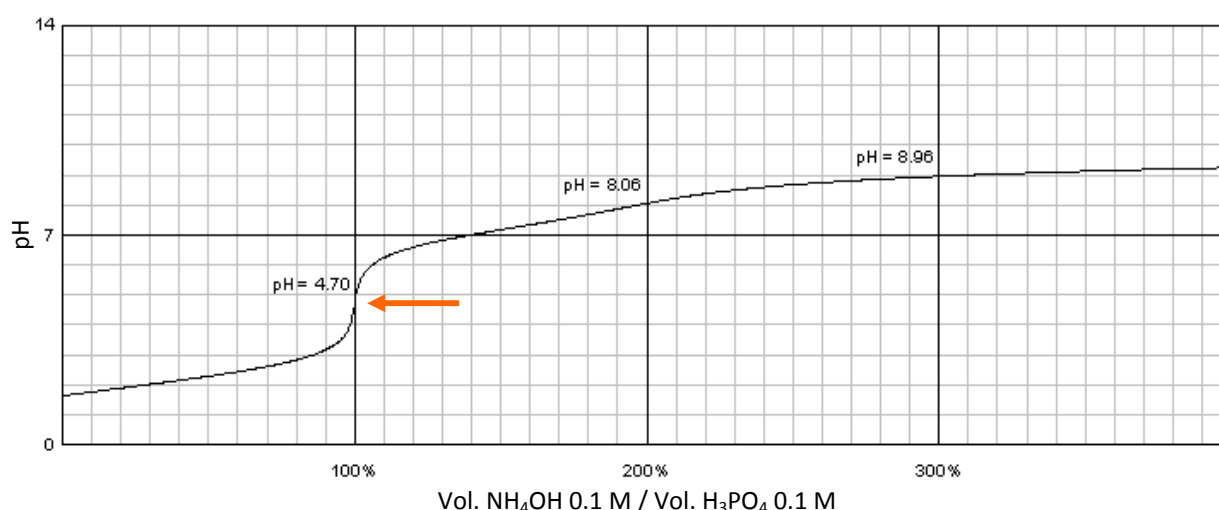
Para cumplir dichos objetivos se ha realizado un estudio, no solo de las características de los productos obtenidos, sino que se ha hecho especial hincapié en su comportamiento a altas temperaturas y en el caso de los materiales compuestos de matriz polimérica, se han realizado ensayos específicos para evaluar su comportamiento frente al fuego.

CAPÍTULO 3

Metodología Experimental

3.1. Metodología de trabajo.

La obtención de los fosfatos ácidos de aluminio, tanto en la síntesis homogénea como en la heterogénea, se ha llevado a cabo mediante el método de precipitación. La naturaleza triprótica del ácido ortofosfórico, hace necesario conocer el predominio de las especies aniónicas provenientes de la disociación del ácido con el fin de sintetizar el fosfato deseado. En la **figura 3.1** se presenta la curva de valoración del H_3PO_4 obtenida empleando como base NH_3 . Estas curvas teóricas se obtuvieron mediante un programa teórico (BATE (Base Acid Titration and Equilibria) versión 1.0.3.15) en el cual, con la información del ácido, la base y las concentraciones correspondientes, se calculan los puntos de equivalencia y el predominio de las diferentes especies en el equilibrio. De esta manera, en la figura se representa la curva de valoración del H_3PO_4 0.1 M con NH_4OH 0.1 M como punto de partida para la elección de la zona en la cual se debe llevar a cabo la reacción. Además, se incluyen las concentraciones de las especies que se derivan de este cálculo. Como se puede observar, el primer punto de equivalencia teórico se encuentra a pH 4.7 en el cual, la especie predominante correspondería con el anión fosfato. El segundo y tercer punto, no se observan tan claramente debido a que el amoníaco es una base débil, con un pK de 9.2. En la **figura 3.2** se muestra la curva de valoración del mismo ácido realizada empleando una disolución NaOH 0.1 M como agente valorante, junto con las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio. En este caso, al tratarse de una base fuerte, que en disolución se disocia por completo, sí se observa el segundo punto de equivalencia de manera clara.



pH=4.69

Concentraciones de las especies:

$[H^+] = 2.058e-5$

$[H_3PO_4] = 2.876e-4$ mol/l 0.3%

$[NH_4OH] = 2.732e-6$ mol/l 0.0%

$[OH^-] = 4.059e-10$

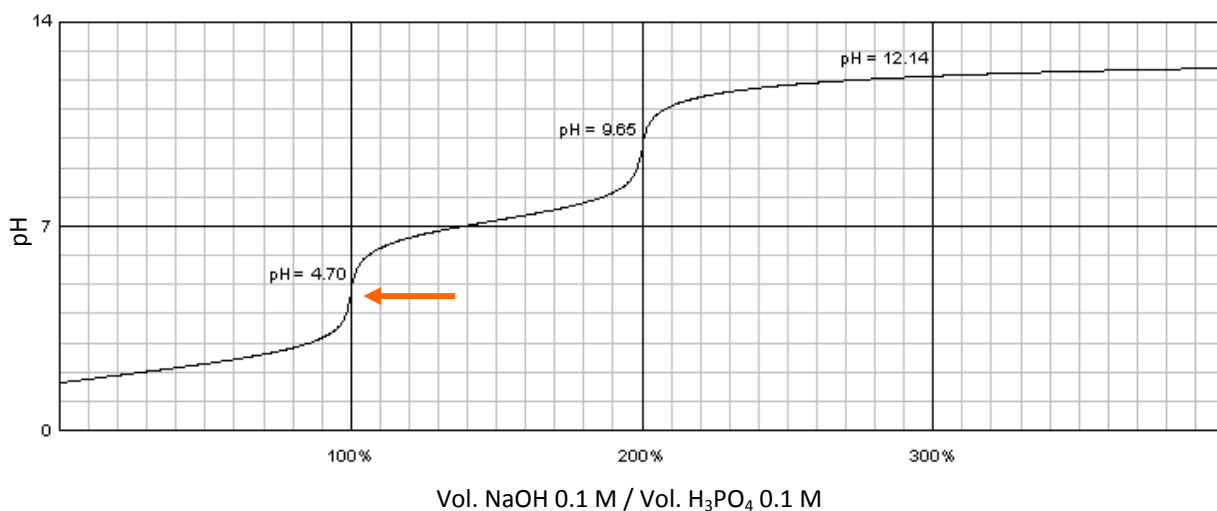
$[H_2PO_4^-] = 0.09941$ mol/l 99.4%

$[NH_4^+] = 0.10000$ mol/l 100.0%

$[HPO_4^{2-}] = 3.055e-4$ mol/l 0.3%

$[PO_4^{3-}] = 6.631e-12$ mol/l 0.0%

Figura 3.1. Curva teórica e información obtenida de la valoración de H_3PO_4 0.1 M con NH_4OH 0.1 M.



pH=4.69

Concentraciones de las especies:

$[H^+] = 2.049e-5$

$[H_3PO_4] = 2.864e-4$ mol/l 0.3%

$[NH_4OH] = 7.736e-11$ mol/l 0.0%

$[OH^-] = 4.881e-10$

$[H_2PO_4^-] = 0.09941$ mol/l 99.4%

$[NH_4^+] = 0.10000$ mol/l 100.0%

$[HPO_4^{2-}] = 3.068e-4$ mol/l 0.3%

$[PO_4^{3-}] = 6.690e-12$ mol/l 0.0%

Figura 3.2. Curva e información obtenida de la valoración de H_3PO_4 0.1 M con $NaOH$ 0.1 M.

Teniendo en cuenta que estas curvas únicamente muestran el comportamiento del ácido y que no interfieren otras especies, en nuestro caso, debido a que se buscaba la precipitación de los iones Al^{3+} con los aniones fosfato, se realizó de manera experimental la curva de precipitación análoga, con una disolución de Al^{3+} en H_3PO_4 a la cual se fue añadiendo NH_4OH al 30% y al 10% para conocer, en este caso, donde se encontraban los puntos en los cuales la precipitación tenía lugar. En la **figura 3.3** se presentan las curvas de precipitación pH frente al volumen de NH_4OH añadido.

Como se puede observar, en ambas curvas se observa el aumento de pendiente debido al primer punto de equivalencia, en torno a pH 4.5. Este valor de pH se asemeja bastante al obtenido en la curva teórica mostrada anteriormente en la **figura 3.1**.

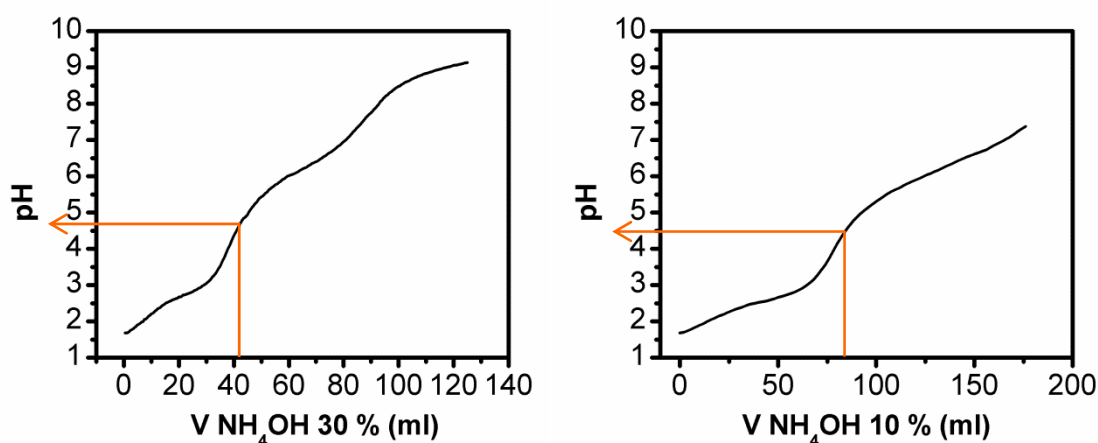


Figura 3.3. Curvas de precipitación experimentales realizadas a una disolución de Al^{3+} y H_3PO_4 con relaciones P/Al de 1:3. (a) Curva empleando como agente precipitante NH_4OH al 30% en volumen. (b) Curva empleando como agente precipitante NH_4OH al 10% en volumen.

Debido a que, como se ha observado al comparar las curvas de valoración y de precipitación, no varía de manera importante el pH del punto de equivalencia en función de que exista la presencia de Al^{3+} o no, se estableció un valor de pH para la precipitación de los fosfatos ácidos sintetizados en esta tesis de **4.6-4.8**.

En este sentido, cabe decir que el estudio de los parámetros de síntesis ha sido enfocado a la formación del fosfato monobásico, debido a que, si recordamos que el enfoque del trabajo se dirige hacia su empleo como material retardante de llama, al aumentar el grado de acidez del fosfato, deben aumentar las condensaciones de los grupos OH, formando así estructuras de fosfato con mayor grado de polimerización y mayor cantidad de agua liberada, proveniente de estas reacciones de condensación, aspectos que, por tanto deberían mejorar estas propiedades retardantes de llama.

3.2. Procedimiento experimental.

A modo esquemático, se describen las metodologías experimentales empleadas de manera general tanto para la síntesis homogénea de fosfato de aluminio como para la heterogénea mediante precipitación en medio acuoso.

3.2.1. Síntesis homogénea de fosfato ácido de aluminio.

Para llevar a cabo la síntesis homogénea de fosfato ácido de aluminio se ha disuelto el $\text{Al}(\text{OH})_3$ (90% PANREAC) en H_3PO_4 (85 % PANREAC) con una relación molar inicial Al/P 1:3 en un vaso de precipitados. El agente precipitante, NH_4OH o una disolución de NaOH, se ha ido añadiendo a la disolución anterior, gota a gota, con agitación constante con un agitador de alta cizalla (ULTRA-TURRAX, IKA). El uso de este tipo de agitador permite conseguir una mayor homogeneidad de la suspensión, la cual favorece que los procesos de disolución precipitación que van teniendo lugar a medida que va subiendo el pH.

La adición de la base se mantiene hasta pH 4.6-4.8. El control de pH se ha realizado con un pHmetro (Schott). La suspensión obtenida, a la cual, dependiendo del caso se la ha dejado evolucionar diferentes tiempos, se ha filtrado en placa filtrante a vacío. El producto se ha lavado con H_2O desionizada y se ha secado en estufa obteniéndose de esta manera el polvo final. En la **figura 3.4** se presenta el esquema seguido en la síntesis.

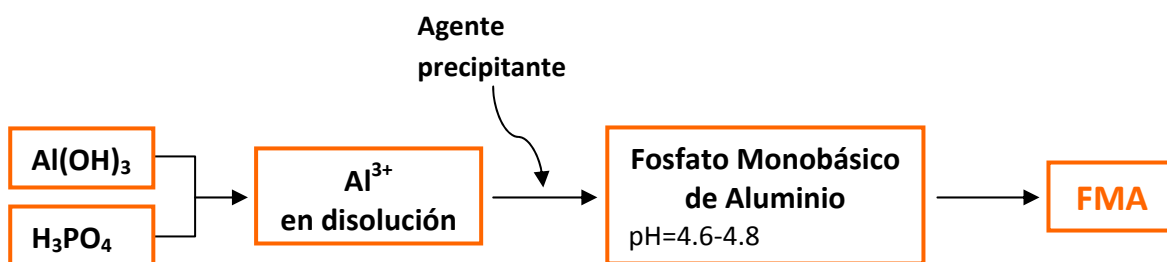


Figura 3.4. Esquema del procedimiento empleado en la síntesis del fosfato monobásico de aluminio.

Cabe decir que los volúmenes de trabajo han variado en función de los requerimientos. En general, para el estudio de los parámetros de síntesis se ha trabajado con cantidades en torno a 500 ml, mientras que para la preparación de cantidades relativamente grandes, que se han tenido que realizar para pruebas industriales, se ha trabajado con cantidades de hasta 5 l.

3.2.2. Síntesis heterogénea de fosfato ácido de aluminio sobre sepiolita.

En este caso, la síntesis se ha llevado a cabo de manera análoga a la síntesis homogénea. La sepiolita se escogió como soporte por ser una arcilla que presenta una elevada superficie específica, que puede favorecer la adición del fosfato y por ser de tipo fibrilar, que parece presentar ventajas a la hora de incorporarla al material polimérico.

La sepiolita empleada fue Pangel S9 y fue proporcionada por la empresa TOLSA, junto a la cual se desarrolló una línea de investigación dentro del marco del proyecto Cenit DOMINO. El Pangel es un producto micronizado obtenido a partir de sepiolita de alta pureza y que permite una excelente dispersabilidad al estar formado por un conjunto de microfibras desaglomeradas que al introducirse en sistemas líquidos forman una red tridimensional. El Pangel se emplea como agente de suspensión, estabilizante y espesante de emulsiones asfálticas aniónicas aplicables en capas de preparación y revestimientos de impermeabilización. Además tiene la capacidad de suministrar propiedades reológicas a los sistemas a los que se incorpora, facilitando posteriormente su aplicación.

La sepiolita Pangel S9 proporcionada por TOLSA se predispersó mediante un agitador de alta velocidad (mod SL-1, Lleal) en H₂O desionizada al 10 % y posteriormente al 7.5 % a 1500 y 2000 rpm respectivamente. En la **figura 3.5a** se presenta un agitador de alta cizalla. La dispersión de la sepiolita se realiza por medio de un disco cowles (**Fig. 3.5b**). Debido a los dientes que presenta, permite una mejora de la dispersión de los sólidos en el seno del líquido, que se deriva del movimiento que se genera en el en el vaso (**Fig. 3.5c**) y del efecto de cizalla que aportan dichos dientes.

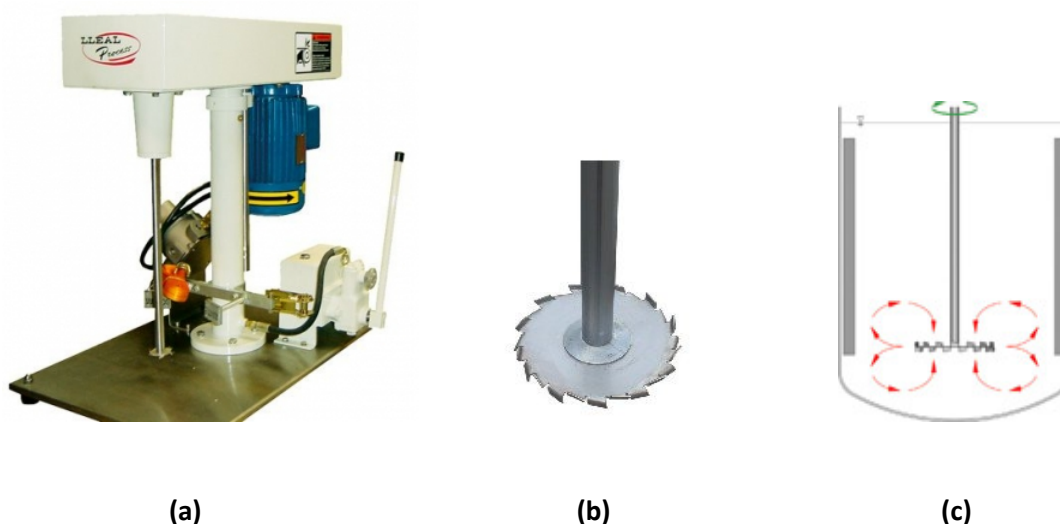


Figura 3.5. (a) Agitador de alta velocidad. (b) Detalle del disco de agitación (cowles). (c) Movimiento de la suspensión durante la agitación.

Posteriormente la suspensión de sepiolita se aciduló con ácido clorhídrico para bajar el pH hasta 2. A esta suspensión se le añadió la disolución de Al³⁺ en H₃PO₄. La suspensión de sepiolita se llevó a pH 2 para evitar que se produjesen precipitaciones no controladas al añadir la disolución de Al³⁺ en el ácido fosfórico, debido a que, como se comentó, el pK de la primera disociación del ácido es 2.3. Posteriormente se llevó a cabo la precipitación del fosfato de la misma forma que en el caso de la síntesis homogénea.

Teniendo en cuenta que el material Sepiolita-Fosfato se ensayó posteriormente como carga en un material polimérico, antes de filtrar la suspensión, se organofilizó con

un modificador orgánico denominado *2-metil-2-tallow hidrogenado* (2M2TH). Este modificador orgánico es una sal de amonio cuaternaria cuya estructura molecular se representa en la **figura 3.6a**. La **figura 3.6b** muestra la estructura desglosada. El término TH (*tallow hidrogenado*) se refiere a cadenas compuestas por carbono e hidrógeno que generalmente contienen diferentes proporciones de cadenas con entre 14 y 20 átomos de carbono.

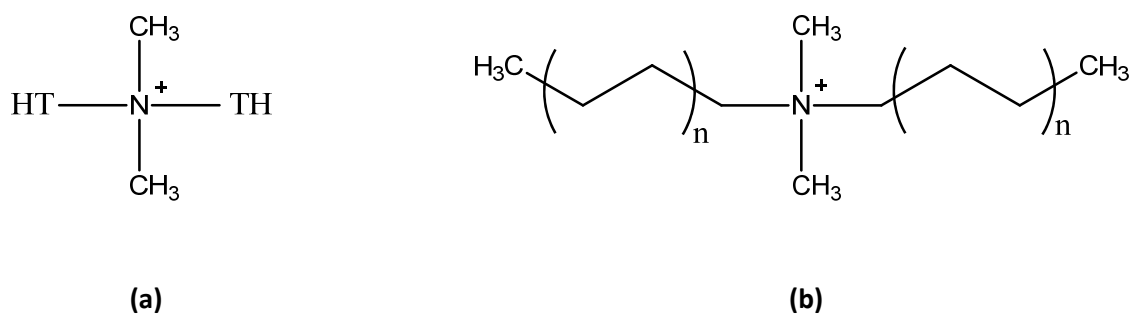


Figura 3.6. (a) Estructura del 2M2TH. (b) Estructura desglosada del 2M2TH.

Por último, una vez modificado el producto se filtró, lavó y secó de la misma manera que en el caso de la síntesis homogénea.

En la **figura 3.7** se presenta el esquema del procedimiento seguido en la síntesis heterogénea del fosfato monobásico de aluminio sobre sepiolita.

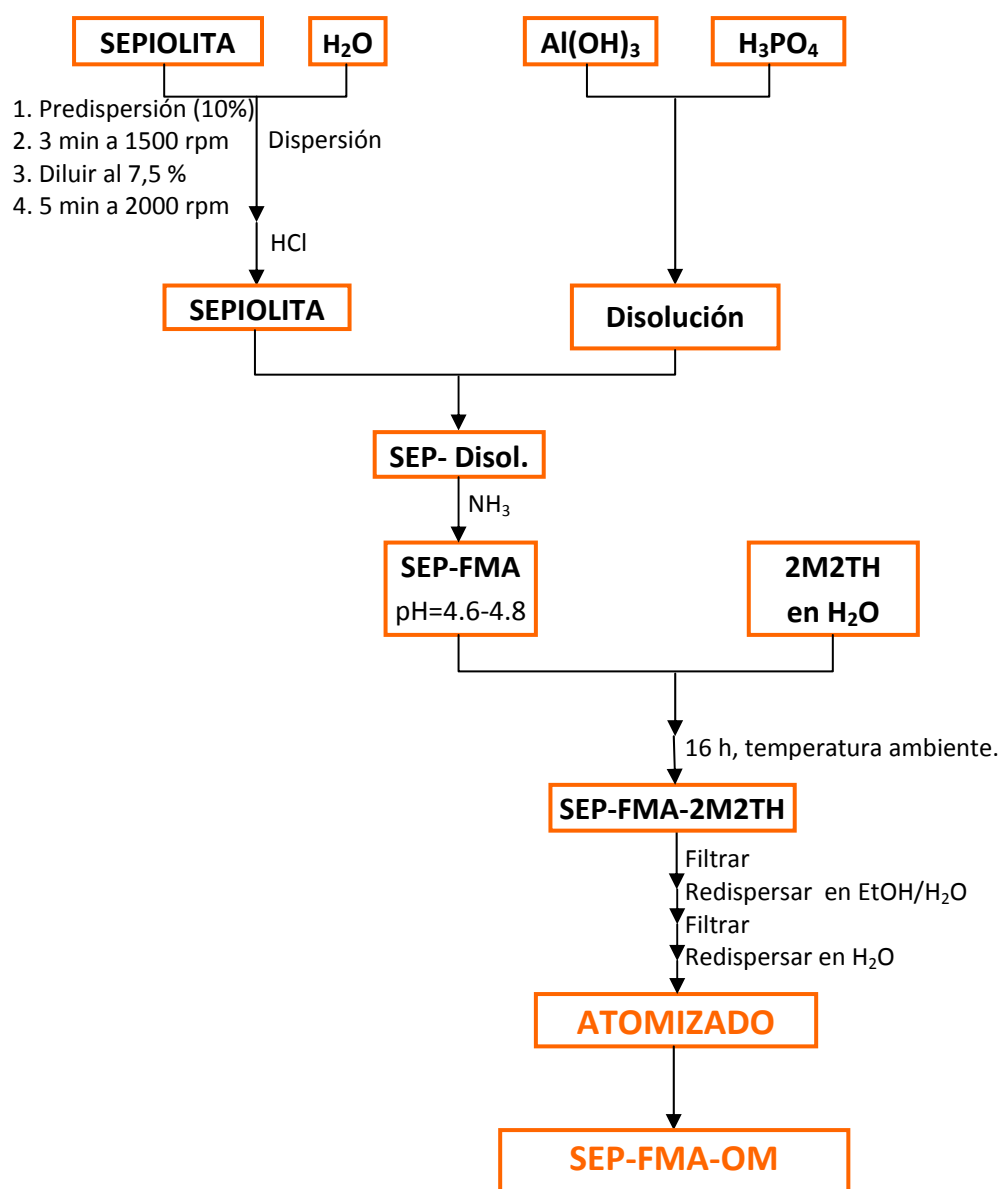


Figura 3.7. Esquema del procedimiento experimental seguido en la síntesis de SepFMA-OM. (OM: organomodificado)

Los polvos obtenidos tanto mediante síntesis homogénea como heterogénea fueron calcinados a 900°C durante 2 horas siguiendo una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Esta temperatura estándar de calcinación fue elegida por dos razones. La primera de ellas fue que, como se verá más adelante, parte de los productos sintetizados resultaron amorfos, mientras que a 900°C quedaba asegurada la cristalización de los mismos. La segunda razón por la cual se eligió esta temperatura fue que, debido a que la motivación del trabajo fue el desarrollo de cargas inorgánicas con propiedades retardantes de llama, se estima que la temperatura de un polímero, mientras se quema, alcanza aproximadamente esta temperatura.

Adicionalmente, las muestras procedentes de la síntesis heterogénea, y los materiales compuestos preparados debido a que la sepiolita sí presenta cambios observables mediante difracción de rayos X y debido a que estas muestras contenían materia orgánica, ya sea del modificante orgánico empleado en la síntesis, como el polímero base, se calcinaron a 600°C durante 2 horas siguiendo la misma velocidad de calentamiento debido a que a esta temperatura, teóricamente, los componentes orgánicos ya han desaparecido.

3.3. Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización empleadas durante el desarrollo de esta Tesis han sido las siguientes:

3.3.1. Análisis químico.

3.3.1.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX).

La Fluorescencia de Rayos X es una de las técnicas más empleadas para la identificación cualitativa y cuantitativa de elementos que poseen un número atómico mayor al del boro. Esta técnica se basa en la irradiación de la muestra con un haz de rayos X. La excitación de los átomos se produce como consecuencia de la absorción del haz

primario. El retorno por parte del átomo, hasta su estado fundamental, hace que emita su radiación característica.

Estos análisis se han llevado a cabo empleando un espectrofotómetro MagiX PW 2424 (Philips, Holanda) con un tubo de rayos X con cátodo de Rodio. Las muestras en polvo a estudiar, se han preparado para su análisis en forma de perla fundiendo en una perladora automática una mezcla homogénea 0.3 g de muestra y 5.5 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en un crisol de Pt-Au. El espectrómetro está equipado con el software analítico IQ⁺ que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras, esta aplicación incluye los parámetros necesarios para los cálculos correspondientes a la corrección inter-elemental. Los valores obtenidos se han corregido con las correspondientes curvas de calibrado obtenidas utilizando patrones certificados de fosfatos de calcio y silicatos de calcio.

Mediante esta técnica se han caracterizado tanto los fosfatos como las sepiolitas funcionalizadas.

3.3.1.2. Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry*).

Esta espectroscopía se basa en la vaporización, disociación y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Durante el proceso de desexcitación, de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible que son características de cada elemento. El análisis de las muestras en disolución se ha realizado en un espectrómetro IRIS ADVANTAGE (Thermo Jarrel Ash, USA) con sistema de visualización dual, una fuente de radiofrecuencia de 40, 68 MHz, red de difracción tipo “Echelle”, y detector de estado sólido de transferencia de carga (CID). En este caso, las muestras que se han analizado han sido las aguas de filtrado para controlar las pérdidas de los elementos.

3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX).

La Difracción de Rayos X constituye una herramienta muy poderosa para el estudio de la composición de una muestra cristalina. De este modo, se pueden identificar las fases cristalinas presentes en los materiales de interés. La DRX se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. Al incidir un haz de rayos X según un ángulo θ , parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repite en las sucesivas capas. Todas las ondas reflejadas en un plano cristalino estarán en concordancia de fase y sólo en ciertas condiciones lo estarán con las ondas reflejadas por los planos sucesivos. Este fenómeno de interferencias constructivas entre las ondas de los diferentes planos da lugar a la difracción. Estas interferencias constructivas responden a la ley de Bragg^[1]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, d es el espacio entre planos atómicos y θ es el ángulo del haz incidente.

Las distancias entre los planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como una “huella dactilar” del sólido ordenado. De esta manera, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición e intensidad de las radiaciones recogidas son características de cada sustancia. Si bien, la intensidad de los picos puede variar en una misma muestra dependiendo de su preparación, posibles orientaciones y de las condiciones experimentales^[2].

El difractómetro empleado ha sido un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con radiación K_{α} de Cu y con detector rápido “ojo de lince” (Bruker, Germany) con radiación y condiciones de 40 kV de voltaje y 40 mA de intensidad. El programa de barrido empleado fue de un intervalo entre pasos de 0.5° , con un tiempo de adquisición por paso de 1.5 s en un intervalo de 2θ entre 5 y 60° . Los difractogramas se han comparado con los estándar de la base de datos de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) usando el programa EVA 6.0 Diffrac plus.

3.3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).

Mediante esta técnica es posible caracterizar muestras ya sean cristalinas o amorfas. Los modos activos en IR son los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con un momento dipolar diferente de cero o los modos que induzcan un momento dipolar diferente de cero en la molécula. De esta manera se pueden conocer las agrupaciones químicas presentes en la muestra. Mediante el la célula de ATR, el haz de infrarrojos se dirige hacia dentro de un cristal ópticamente denso con alto índice de refracción a un cierto ángulo. La reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende hacia el interior de la muestra la cual se encuentra en contacto con el cristal. En las regiones del infrarrojo en la cuales absorbe la muestra, la onda se atenúa o altera, recogándose esta señal en el detector (**Fig. 3.8**)^[3].

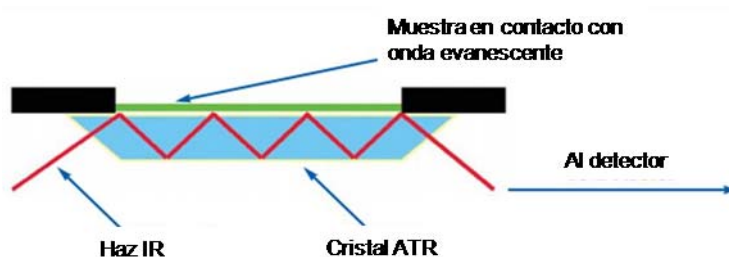


Figura 3.8. Reflexión múltiple en sistema ATR^[3].

Las medidas de espectroscopía infrarroja se han realizado en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 con una célula Universal ATR (Perkin Elmer, USA). Las muestras se han analizado en polvo y en un rango de números de onda entre 4000 y 650 cm^{-1} .

3.3.4. Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido bajo giro en ángulo mágico (MAS-RMN).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear permite medir los desplazamientos químicos de núcleos con momento magnético no nulo, al irradiarlos con un pulso de radiofrecuencias bajo la acción de un campo magnético externo. Las

frecuencias de resonancia medidas son dependientes del entorno estructural en el que se encuentre los núcleos, por tanto es una técnica muy útil para identificar posiciones de átomos y cambios estructurales. El giro al ángulo mágico, o MAS (del inglés *Magic Angle Spinning*) (a 54.44°), se utiliza rutinariamente en la mayoría de los experimentos de RMN de estado sólido. El objetivo fundamental es eliminar la anisotropía del desplazamiento químico, y ayudar en la anulación de las interacciones dipolares heteronucleares. Además, también se utiliza para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear^[4].

La detección directa de núcleos diluidos como el ^{13}C , el ^{29}Si o el ^{15}N conduce normalmente a una baja polarización de espín por su escasa abundancia isotópica y su baja constante giromagnética, y por lo tanto, a una relación señal/ruido baja. Además, los tiempos de relajación son largos debido a la ausencia de interacciones dipolares homonucleares asociados a núcleos poco abundantes. Para aumentar la intensidad de la señal de núcleos escasos como el ^{13}C y el ^{15}N , muchos experimentos de RMN de estado sólido incluyen la transferencia de polarización de núcleos abundantes (normalmente ^1H) utilizando una técnica que se denomina polarización cruzada, CP (del inglés *Cross Polarization*), normalmente combinada con el MAS (CP/MAS).

La técnica CP se basa en la tendencia de la magnetización para fluir de núcleos muy polarizados a núcleos menos polarizados cuando los dos se ponen en contacto. Como la polarización cruzada está basada en interacciones heteronucleares, es sensible a las distancias internucleares y la movilidad de las moléculas o grupos funcionales involucrados. Esto quiere decir que el experimento de polarización cruzada se puede utilizar también para establecer conectividades entre núcleos acoplados y monitorizar la dinámica molecular en sólidos. La secuencia de polarización cruzada se puede aplicar a una muestra para obtener información acerca de la proximidad relativa de los espines de ambos núcleos en una muestra sólida. En general, cuanto más próximos estén estos núcleos, mayores serán los acoplamientos dipolares, y más eficaz la transferencia de polarización entre ellos, y antes (tiempos de contacto más cortos) se alcanzará el máximo en la CP^[4].

El ^{31}P es un núcleo con spin $-1/2$, con una abundancia natural del 100% y una alta frecuencia de resonancia, factores que hacen que sea fácilmente observable mediante RMN. Por ello, es una técnica ampliamente empleada en la caracterización de fosfatos debido a que los desplazamientos químicos cambian con la estructura y composición de los mismos. Dependiendo del grado de condensación de los fosfatos, aparecen señales a diferentes desplazamientos químicos, pudiéndose asignar estos fósforos a entornos denominados Q^n , siendo n cero, 1, 2 ó 3 dependiendo de que el tetraedro fosfato no comparta ningún vértice (Q^0) o comparta 1 (Q^1), 2 (Q^2) o 3 (Q^3) vértices (**Fig. 3.8**). Además se vuelve útil el empleo de la polarización cruzada, con irradiación al ^1H . De este modo, es posible determinar si el P observado se encuentra unido a hidrógenos o a grupos hidroxilo en el caso de los fosfatos ácidos.

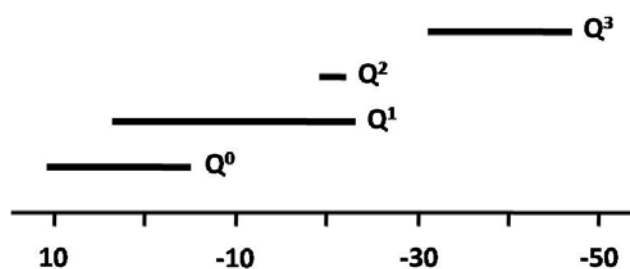


Figura 3.9. Desplazamientos químicos de los diferentes entornos Q^n [5].

Los espectros de RMN en estado sólido se han realizado en un equipo Bruker AV-400-WB equipado con una sonda triple canal de 4mm y rotores de ZrO_2 con tapón de Kel-F a temperatura ambiente. La velocidad de giro se establece en 10 KHz en todos los casos.

Los espectros de ^{27}Al (104.26 MHz) se acumulan durante 1024 scans con un tiempo de relajación de 2s. El ancho espectral es de 50 KHz para los 100 KHz según la muestra. Se utiliza un pulso de 3 μs ($\pi/4$). Se emplea $\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como referencia secundaria (-0.4 ppm) con respecto a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M como referencia primaria.

Los espectros de ^{31}P CP-MAS se acumulan durante 256 scans, con un tiempo de relajación de 4 s. El ancho espectral se establece en 35 KHz. Se emplea un pulso de

excitación de ^1H de $3\ \mu\text{s}$ ($\pi/2$). El tiempo de contacto es de 2ms y se usa desacoplamiento tppm15 a 80 KHz. En los espectros de ^{31}P MAS con irradiación directa se utiliza un pulso de $2\ \mu\text{s}$ ($\pi/6$), ancho espectral de 35 KHz o 100 KHz según la muestra y tiempo de relajación de 10s y 256 scans. En todos los espectros de ^{31}P la frecuencia de trabajo es de 161.97 MHz. Se utiliza ADP $\text{H}_2\text{PO}_3(\text{NH}_4)$ como referencia secundaria (0.82 ppm) con respecto a H_3PO_4 85% como referencia primaria.

3.3.5. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG).

El Análisis Térmico Diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando la muestra es calentada o enfriada en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia referencia térmicamente inerte. Por otra parte, con el Análisis Termogravimétrico (ATG) se detectan variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico y suministra información acerca de la estabilidad térmica y la composición de los materiales bajo estudio. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a distintos procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización^[6-8].

Las curvas simultaneas ATD y ATG se registraron en un equipo Netzsch modelo STA-409 que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno. Para realizar los ensayos se utilizaron entre 50 y 100 mg de masa de muestra, que se depositaron sobre crisoles de Platino, empleándose alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinada como material de referencia. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperatura entre 30 y 1200 °C, bajo un flujo de aire de 0.04 L/minuto, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.3.6. Microscopía de Calefacción y Dilatometría Óptica (MC).

La Microscopía de Calefacción o de alta temperatura, a veces empleada también como dilatometría óptica, permite, mediante una cámara acoplada a un horno tubular, y un programa de análisis de imagen, seguir la evolución en función de la temperatura de muestras sólidas (polvo prensado o piezas de forma geométrica sencilla—pequeños cilindros o cubos-). Durante la medida se registra la variación del área de la muestra, de los ángulos de contacto de ésta con el sustrato, de los ángulos formados por las esquinas superiores de la muestra, y de la anchura y de la altura de esta, así como la variación de un factor de forma calculado en base a algunos de estos parámetros. Todo ello permite determinar una serie de temperaturas características de los materiales, como pueden ser la temperatura de deformación, temperaturas de formación de esfera y/o de semiesfera y de fluencia (según las normas apropiadas), así como el comienzo de sinterización y su evolución.

Las muestras se han caracterizado en el intervalo de temperaturas de 25-1200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se ha empleado un horno HR18 de Hesse Instruments con elementos calefactores de Rodio acoplado con óptica de Leica-Microsystems y Análisis de Imagen EMI.

3.3.7. Superficie Específica (Se).

La cuantificación de la superficie específica de los polvos se ha realizado mediante el método dinámico en un equipo Monosorb Surface Area Analyser MS- 13 (Quantachrome Corporation, USA).

Su funcionamiento se basa en la determinación de la cantidad de N₂ adsorbido/desorbido de la superficie de un sólido, mediante la integración de la señal diferencial de dos detectores de conductividad térmica situados antes y después de la muestra^[9].

El área superficial de los sólidos se puede calcular mediante la ecuación:

$$S_s = \frac{N_m S_0}{w} \quad (3.2)$$

donde S_0 es la superficie ocupada por un mol de adsorbato, w es el peso de la muestra y N_m la capacidad de la monocapa, el cual se calcula aplicando la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller^[10]:

$$\frac{P}{N(P_0 - P)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C-1}{N_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.3)$$

donde P es la presión del adsorbato en equilibrio con la cantidad de N de sustancia adsorbida, P_0 es la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de adsorción y C es un parámetro relacionado con la entalpía molar de adsorción. El valor C puede considerarse constante para el intervalo de fracción molar de 0.05 a 0.35. Representando $P/N(P_0 - P)$ frente a P/P_0 se pueden obtener los valores de N_m y C .

En este trabajo se empleó el método de un solo punto, que consiste en la determinación de un punto a valor de presión parcial de nitrógeno suficientemente baja (0.3) para considerar un comportamiento lineal de la isoterma definida por la ecuación. Uniendo este punto con el origen de coordenadas, se pueden determinar los parámetros de la ecuación y, por tanto, el valor de la capacidad de la monocapa de gas adsorbido.

3.3.8. Porosimetría de Hg.

La Porosimetría de Hg se basa en el hecho de que el mercurio es un líquido que no moja la mayoría de las superficies, por lo que se requiere elevar la presión para forzar a que penetre en los poros. Previamente a la penetración del mercurio, se desgasifica la muestra para provocar la salida de los gases que se encuentran adsorbidos en la muestra. Posteriormente se va aumentando lentamente la presión para hacer que el mercurio

penetre en los poros. A cada presión se mide el volumen de mercurio introducido en el poro y, mediante la ecuación de Washburn (ecuación 3.4), se calcula el radio de poro.

$$P = \frac{(2\sigma_{LV} \cos \theta)}{r} \quad (3.4)$$

donde P representa la presión aplicada al mercurio, σ_{LV} la tensión superficial de la superficie del mercurio, θ el ángulo de contacto y r el radio del tubo capilar o poro cilíndrico.

El equipo utilizado para las medidas de porosidad procede de la casa comercial Quantachrome Instruments, modelo Pore Master 33-8. La caracterización se realizó en dos intervalos tras someter las muestras a vacío: Una primera medida hasta 0.34 MPa para determinar la porosidad comprendida en el intervalo de 1000 – 4 μm y una segunda medida hasta 227 MPa para porosidad comprendida en el intervalo 4 - 7·10⁻³ μm .

3.3.9. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC).

La Microscopía Electrónica de Barrido permite observar y medir, de una manera directa, el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura. En esta microscopía un haz de electrones se enfoca sobre la muestra y barre un área rectangular pequeña. Los electrones que conforman el haz interactúan con la muestra produciendo electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son apropiadamente detectados y utilizados para generar una imagen. Los electrones retrodispersados y secundarios son los que constituyen las señales de más interés en esta técnica, ya que dependiendo de las diferencias topográficas de la superficie, el haz de electrones que incide sobre las muestras dará lugar a distintas intensidades de los mismos. El fundamento de la Emisión de Campo es que la emisión se produce colocando el filamento en presencia de un campo eléctrico intenso, gracias a lo cual se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsiones electrostáticas y una mejor resolución (entre 3 y 6 veces superior) que la conseguida en la MEB clásica.

Las muestras se colocaron sobre un portamuestras y se sometieron a un proceso de metalización, para hacer su superficie conductora, mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de Oro de aproximadamente 10 nm sobre la superficie. Estos espesores de recubrimiento metálico son suficientes para eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación.

En este trabajo se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Hitachi S-4700 (MEB-EC) con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV; el voltaje de trabajo empleado fue entre 20-25 kV.

3.3.10. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Con el fin de obtener una información más precisa sobre la morfología, tamaño y estado de aglomeración de los materiales se utilizó la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). El microscopio emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan y la sombra de los detalles finos se captura formando una imagen aumentada de la muestra.

Las muestras observadas en MET fueron preparadas en polvo con el cual se preparó una suspensión en etanol. Los polvos se dispersaron mediante ultrasonidos durante 5 min. Una porción de la suspensión del polvo fue extraída mediante una pipeta Pasteur y depositada sobre la rejilla LC-200-Cu.

En este trabajo se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión (TEM/STEM) JEOL 2100F de 200 kV.

3.4. Tratamiento de errores.

En el presente trabajo se ha considerado esencial conocer la reproducibilidad del método de síntesis empleado así como aquellos niveles de error que acompañan a los valores obtenidos de algunos parámetros determinantes.

A una escala global, sería de utilidad conocer la sumatoria de errores cometidos tanto en el procesamiento del material como en la medida del parámetro (error de la técnica experimental). Llevar a cabo el cálculo de esta manera conllevaría obtener unos porcentajes de error muy altos, que no conducirían a ninguna conclusión clara sobre las tendencias sufridas en los diferentes procesos.

Habitualmente se considera que el tratamiento estadístico de errores sigue una distribución normal y el criterio empleado en estos casos es considerar como intervalo de confianza el 95%, en cuyo caso se toma como error de un determinado valor la media de dicho valor \pm dos veces la desviación estándar de la muestra^[11]. En casos como el que se trata en este trabajo, con poblaciones de muestra mucho menores a 30, es más correcto corregir con la t-Student.

Sin embargo, al aplicar estos índices de confianza se pierde en cierta medida el sentido real de los resultados. Por tanto, son aceptadas básicamente dos aproximaciones:

- a) Ajustar a una distribución estadística más estrecha, como por ejemplo una lorenziana.
- b) Considerar valores medios \pm desviación estándar, lo cual realmente correspondería a un intervalo de confianza del 64.6%.

En este trabajo se ha optado por el empleo del segundo criterio.

La manera de proceder, por lo tanto, ha sido hallar el nivel de error sobre el cálculo del mismo parámetro en diferentes muestras. En concreto el error se ha calculado sobre la medida de una propiedad realizada en 10 muestras, las cuales se han preparado siguiendo el mismo procedimiento experimental. De esta manera, se ha podido determinar la reproducibilidad del proceso. De estos valores obtenidos se ha obtenido un

valor medio (x) que se ha considerado como el valor real de ese parámetro en cuestión. Según esto, en el error calculado a partir de estas medidas, se tiene en cuenta no solamente el error procedente de la preparación de las diferentes muestras, sino también de todas las variables que intervienen en el proceso de medida. El valor final se ha mostrado como:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x \quad (3.5)$$

El error, en este caso, se ha calculado sobre una medida directa como es el valor de la superficie específica de cada una de las muestras. De este modo, el nivel de error (Δx) con respecto a x se ha definido como la desviación estándar que se define como la raíz cuadrada de la varianza, es decir:

$$\Delta x = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(N-1)}} \quad (3.6)$$

Se ha elegido la superficie específica como parámetro para evaluar la reproducibilidad del proceso, debido a que es un parámetro cuantificable y que da una idea de la morfología de la muestra tanto en forma como en tamaño. De este modo, puede dar idea de si los materiales sintetizados presentan las mismas características, además de ser muy sensible a los cambios en los parámetros del proceso y a las características del producto obtenido.

De las 10 medidas de S_e de 10 muestras preparadas según el mismo procedimiento experimental, se calculó el valor medio que fue de $13.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Aplicando la ecuación de la desviación estándar se obtuvo un nivel de error Δx de 1, lo que supondría, teniendo el valor medio de las medidas, alrededor de un 10 % de error.

Por tanto, a partir de este momento se considera que el error de las medidas que se muestran en esta memoria está en torno al 10 %.

3.5. Bibliografía.

- [1] R. Jenkins & R.L. Snyder "Introduction to X-ray powder diffractometry." 138 **1996**
- [2] D.A. Skoog, F.J. Holler & T.A. Nieman "Espectrometría atómica de rayos X." *Principios de análisis instrumental*, 291-319 **2001**
- [3] "FT-IR Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance (ATR)." *Perkin Elmer Life and Analytical Sciences*, **2005**
- [4] T. Blasco "RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS."
- [5] K.J.D. Mackenzie & M.E. Smith "Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials." **2002**
- [6] W.W. Wendlandt "Thermal analysis." 19 **1986**
- [7] R.C. Mackenzie "Differential thermal analysis." **1972**
- [8] V. Mathot & L. Benoist "Calorimetry and thermal analysis of polymers." **1994**
- [9] M.A. Rodríguez "Contribución al estudio de las reacciones de vidrios silicobóricos con disoluciones acuosas ácidas." **1985**
- [10] S. Brunauer, P.H. Emmett & E. Teller "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." *Journal of the American Chemical Society*, [60] 2 309-319 **1938**
- [11] A. Ralston "Introducción al análisis numérico." **1986**

CAPÍTULO 4

Síntesis homogénea de fosfatos ácidos de aluminio mediante precipitación

En la introducción de esta memoria de tesis se ha visto cómo el conocimiento de los parámetros que afectan a las reacciones de precipitación se convierte en un trabajo indispensable a la hora de sintetizar los productos deseados. Las condiciones en las cuales se llevan a cabo estas reacciones afectan tanto a la composición de los materiales obtenidos como a su morfología. De este modo, la selección de estas condiciones de precipitación permite diseñar la ruta de síntesis a seguir en función de las propiedades tanto composicionales como estructurales y morfológicas requeridas en los productos finales.

En este capítulo se presenta el estudio realizado de los parámetros de la síntesis de los fosfatos ácidos de aluminio mediante precipitación homogénea. Debido a la naturaleza triprótica del ácido ortofosfórico, este estudio se ha centrado únicamente en la zona de pH en la cual la especie H_2PO_4^- es la predominante.

A continuación se presenta la metodología experimental seguida durante el estudio. A partir de unas condiciones de síntesis tomadas como referencia, se han ido variando diferentes parámetros con el fin de observar como éstos afectan de manera individual. Se han sintetizado siete muestras, variando las condiciones de síntesis. Además, en todos los casos se ha estudiado su evolución con el tiempo de envejecimiento, en concreto 6 tiempos de envejecimiento. La caracterización de la primera muestra es más extensa, por haberse tomado como compuesto de referencia. En el caso de las siguientes composiciones la caracterización se ha basado en las muestras sintetizadas con los tiempos de envejecimiento menor y mayor.

4.1. Metodología experimental.

Como se ha presentado en el capítulo anterior el primer parámetro que hay que tener en cuenta para controlar la síntesis del fosfato ácido de aluminio es el pH al cual se lleva a cabo la reacción de precipitación.

Las condiciones de reacción tomadas como referencia comprenden una relación Al/P teórica 1:3 que, como se vio en la introducción, corresponde con la relación

estequiométrica para que todo el Al^{3+} reaccione con todo el H_2PO_4^- que proveniente del H_3PO_4 . Para ello además se fijó un pH de precipitación, de acuerdo con las curvas de valoración de pH frente a la concentración del agente precipitante que se presentaron en el capítulo anterior (**Fig. 3.3**).

El agente precipitante tomado como referencia ha sido el NH_4OH y la concentración empleada del mismo ha sido al 10% en peso. Se ha elegido el hidróxido amónico con el fin de que no interfiera el catión en la precipitación o que, si lo hace, se elimine durante tratamientos térmicos a bajas temperaturas. Además, se ha empleado diluido para evitar cambios locales de pH demasiado bruscos durante la precipitación.

El procedimiento empleado en la síntesis homogénea del fosfato ácido de aluminio se presenta en la **figura 4.1**:

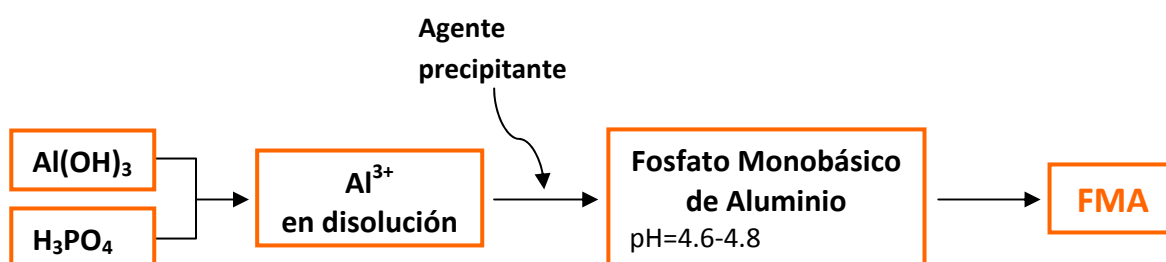


Figura 4.1. Esquema del procedimiento empleado en la síntesis del fosfato monobásico de aluminio (FMA).

Para llevar a cabo la síntesis homogénea de fosfato ácido de aluminio se ha disuelto el $\text{Al}(\text{OH})_3$ (de un 90 % de pureza, PANREAC) en H_3PO_4 (de un 85 % de pureza, PANREAC) con una relación molar inicial Al/P 1:3. El agente precipitante, NH_4OH se ha ido añadiendo a la disolución anterior, con agitación de alta velocidad (ULTRA-TURRAX, IKA). La adición de la base se ha mantenido hasta alcanzar un pH de 4.6-4.8. A la suspensión obtenida se la ha dejado evolucionar diferentes tiempos con el fin de estudiar cómo afecta el tiempo de envejecimiento a los productos obtenidos. Para ello se han sacado alícuotas a tiempos de 2, 10, 30, 120, 300 y 480 minutos. Estos precipitados se han filtrado en una placa filtrante a vacío y se han lavado con H_2O desionizada y secado en

estufa a 60°C obteniéndose de esta manera los polvos finales. En la **tabla 4.1** se recogen las condiciones de síntesis empleadas en cada caso.

Tabla 4.1. Condiciones de síntesis de los fosfatos preparados. (TA= temperatura ambiente)

	Agente precipitante	Temperatura de reacción	pH de trabajo	Concentración [Al+P] (mol/l)
FMA10A	NH ₄ OH 10%	T A	4.8	6.2
FMA10A-D	NH ₄ OH 10%	T A	4.8	3.1
FMA1A	NH ₄ OH 30%	T A	4.8	6.2
FMA10AT	NH ₄ OH 10%	60-80°C	4.8	6.2
FMA10A-pH3	NH ₄ OH 10%	T A	3	6.2
FMA10A-pH6	NH ₄ OH 10%	T A	6	6.2
FMA10S	NaOH 10%	T A	4.8	6.2

La muestra **FMA10A** es la muestra que se tomará como referencia. Con respecto a ésta, a continuación se recogen los parámetros que se han variado:

- Síntesis de la muestra **FMA1A**: se ha empleado NH₄OH concentrado.
- Síntesis de la muestra **FMA10A-D**: se ha disminuido la concentración de la disolución de partida a la mitad.
- Síntesis de la muestra **FMA10AT**: se ha aumentado la temperatura de reacción.
- Síntesis de la muestra **FMA10A-pH3**: se ha fijado el pH de precipitación en 3.
- Síntesis de la muestra **FMA10A-pH6**: se ha fijado el pH de precipitación en 6.
- Síntesis de la muestra **FMA10S**: se ha empleado NaOH como agente precipitante.

4.2. Resultados y discusión.

4.2.1. Síntesis del fosfato monobásico de aluminio FMA10A.

En la **figura 4.2** se presentan los difractogramas de rayos X para las muestras obtenidas a diferentes tiempos de envejecimiento.

Como se puede observar, el fosfato sintetizado es amorfo a bajos tiempos de envejecimiento. A medida que aumenta el tiempo de evolución, desde que se alcanza el pH, aumenta la cristalinidad del mismo. A tiempos de envejecimiento de 120 minutos y superiores aparecen ya picos de difracción, aunque de baja cristalinidad, que corresponden con la estructura de la francoanellita ($K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$) acompañados de picos correspondientes al ortofosfato de aluminio ($AlPO_4$).

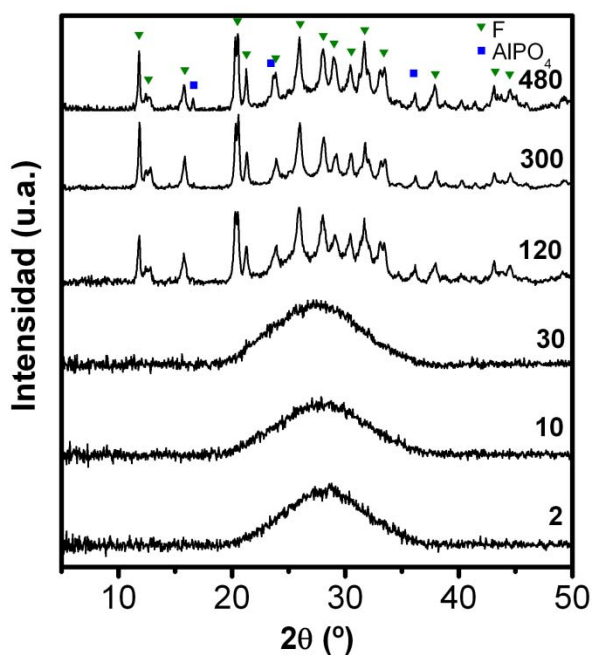


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA10A envejecida a tiempos 2, 10, 30, 120, 300 y 480 min. (F: Francoanellita)

La francoanellita es un mineral basado en un fosfato ácido de aluminio y potasio cuya fórmula general es $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ^[1]. Debido a la baja cristalinidad de las muestras, los difractogramas obtenidos coinciden también con estructuras de este tipo pero con diferentes grados de hidratación, con 12, 13 o 14 moléculas de H_2O . Este compuesto se forma por deshidratación de otro fosfato ácido de aluminio y potasio, la taranakita, cuya fórmula se corresponde con $K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18H_2O$. Ambos compuestos presentan una estructura laminar con simetría hexagonal y cristalizan en el grupo espacial $R\bar{c}$ ^[2]. En la **figura 4.3** se presenta la estructura de la taranakita.

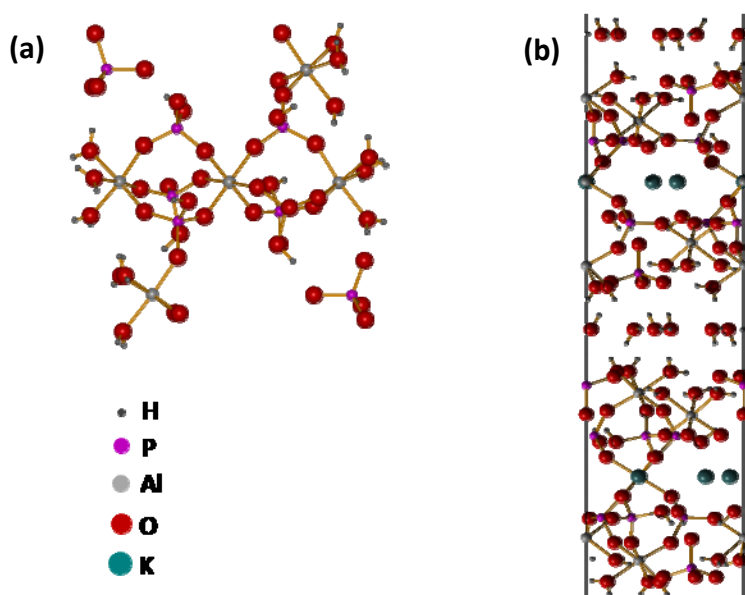


Figura 4.3. Estructura de la taranakita. (a) Entorno atómico dentro de una capa de la celda unidad en el que se muestran tres centros de aluminio cristalográficamente distintos, unidos por unidades HPO_4^{2-} (las unidades de potasio se han omitido). (b) Representación a lo largo del eje c.

El ion amonio NH_4^+ presenta un radio iónico de 1.43 Å y el K^+ de 1.33 Å. Esta similitud en los valores permite que se forme la misma estructura tipo taranakita o francoanellita en la cual, los iones NH_4^+ ocupan las posiciones que teóricamente ocupa el K^+ . De este modo se explica que se forme un fosfato con esta estructura. En la bibliografía se recogen algunos trabajos dedicados a la preparación de un fosfato mixto de aluminio y amonio con estructura taranakita^[3,4].

De todos modos, según los patrones de difracción de ambas estructuras (JCPDS 29-0981 y 29-0980), en torno a valores de 6° (2θ) aparece el pico más intenso, que corresponde con el plano (006) y se correspondería con el apilamiento de las láminas de fosfato. Como se muestra en los difractogramas recogidos en la **figura 4.2**, no se observa este pico, lo que está indicando que la estructura no se encuentra perfectamente formada, como se deriva también de la baja cristalinidad de los difractogramas.

En la **figura 4.4a** se presentan los espectros de infrarrojo normalizados obtenidos mediante ATR de las muestras envejecidas durante 2 y 480 minutos. En el caso de la muestra correspondiente a 2 min, se distinguen las siguientes zonas. Entre 3800 y 2500 cm^{-1} aparecen las bandas características de tensión, ν , de los grupos OH y NH del H_2O y del NH_4OH . En torno a 1650 cm^{-1} se encuentran las bandas de deformación, δ , del enlace HOH del H_2O y hacia 1400 cm^{-1} las $\delta(\text{HNN})$ del hidróxido amónico. La zona de 1250-800 cm^{-1} corresponde con las bandas $\nu(\text{PO})$ y $\delta(\text{OPO})$ del fosfato. La asignación de las bandas se adjunta en la **tabla 4.2**.

El espectro correspondiente al fosfato envejecido durante 480 min presenta con mayor intensidad las bandas correspondientes a los modos $\nu(\text{OH})$ y $\nu(\text{NH})$ de la zona por encima de 2800 cm^{-1} , así como los de $\delta(\text{HOH})$ y $\delta(\text{HNN})$ de 1600 y 1400 cm^{-1} . La banda ancha situada en torno a 2500 cm^{-1} , que presenta mayor intensidad que en el caso de la muestra de 2 min, se atribuye a la $\nu(\text{OH})$ del fosfato ácido^[5,6].

La ampliación de los espectros en la zona de vibraciones del grupo fosfato situada entre 1250 y 850 cm^{-1} se presentan en la **figura 4.4b**. Debido al carácter amorfo del fosfato sintetizado a bajos tiempos de envejecimiento, el espectro presenta bandas anchas que aparecen solapadas. Al aumentar el tiempo de envejecimiento, estas bandas se individualizan debido al ordenamiento de la estructura.

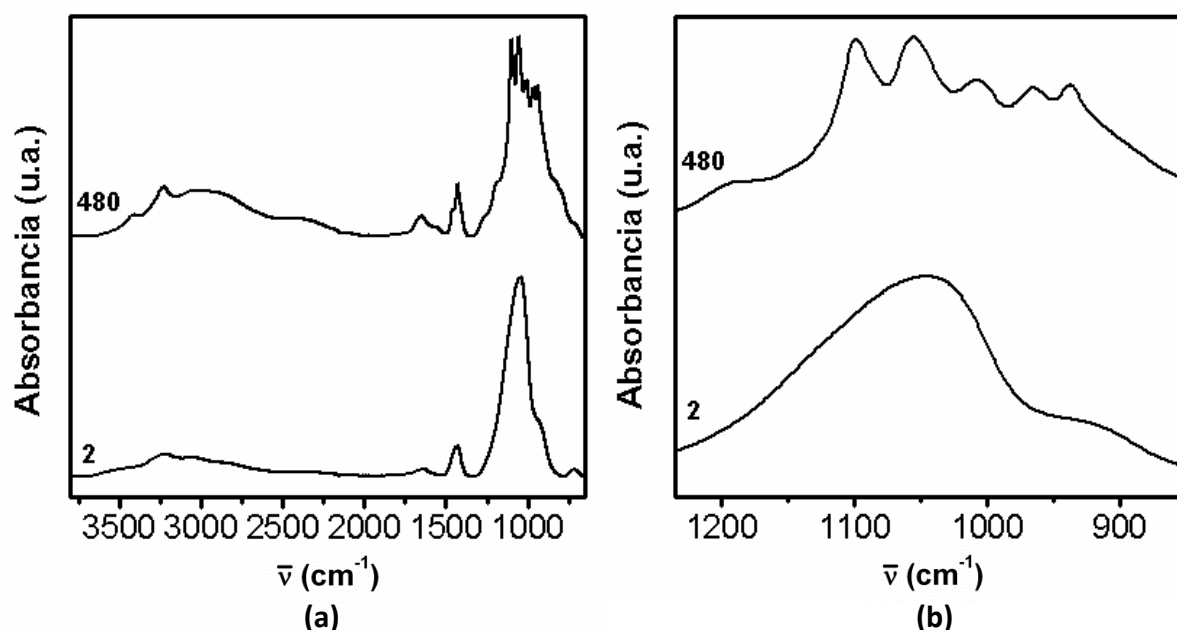


Figura 4.4. (a) Espectros de IR de los fosfatos FMA10A sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. (b) Ampliación de la banda situada entre 1250 y 850 cm^{-1} .

Tabla 4.2. Asignación de las bandas de los espectros de infrarrojo recogidos en la figura 4.4a.

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Vibraciones
3650-2500	$\nu(\text{O-H})$ del H_2O $\nu(\text{O-H})$ del grupo ácido del fosfato $\nu(\text{N-H})$ del NH_3
1650	$\delta(\text{HOH})$ del H_2O
1400	$\delta(\text{HNNH})$ del NH_3
1300-800	$\nu \text{ (P-O)}$ del grupo fosfato

En la bibliografía existen estudios de la asignación de las bandas de IR de los diferentes aniones fosfato con distinto grado de protonación en fosfatos que se enlazan a la superficie de óxido de hierro^[7-9].

El ion PO_4^{3-} libre tiene una simetría tetraédrica, T_d . Este tipo de moléculas XY_4 presentan cuatro modos normales de vibración: ν_1 (A_1), tensión simétrica; ν_2 (E), deformación; ν_3 (F_2), tensión antisimétrica; ν_4 (F_2) deformación. De estos cuatro modos

únicamente los modos ν_3 y ν_4 son activos en el infrarrojo y las bandas de IR aparecen triplemente degeneradas. El grado de protonación da como resultado una disminución en la simetría de la molécula. Si se tienen en cuenta las tensiones P-O(H) (P-O o P-OH), el ion HPO_4^{2-} , se podría escribir como HOPO_3^{2-} y podría ser visto como una molécula ZXY_3 . Para esta clase de moléculas, con simetría C_{3v} existen 6 modos fundamentales permitidos en el infrarrojo y 3 de ellos correspondientes a modos de tensión. Las bandas de tensión P-O(H) se desdoblan entonces en tres componentes, dos vibraciones P-O a 1077 (E) y $989 \text{ cm}^{-1} \text{ (A}_1\text{)}$ y un modo P-OH a $847 \text{ cm}^{-1} \text{ (A}_1\text{)}$. La siguiente protonación, dirigida a la formación de la especie $(\text{HO})_2\text{PO}_2^-$, daría lugar a especies Z_2XY_2 con una máxima simetría posible C_{2v} . Esta simetría presenta 4 modos de tensión dentro del total de los 9 modos de vibración permitidos en el IR. De esta manera, el espectro de IR de esta especie en medio acuoso presenta dos bandas de tensión P-O a $1155 \text{ (A}_1\text{)}$ y $1075 \text{ cm}^{-1} \text{ (B}_1\text{)}$ y dos bandas P-OH a $940 \text{ (B}_2\text{)}$ y $874 \text{ cm}^{-1} \text{ (A}_1\text{)}$. El tercer paso de protonación daría lugar a la formación del ácido fosfórico, $(\text{OH})_3\text{PO}$, donde la máxima simetría posible es C_{3v} , con 6 modos fundamentales activos en IR. Los tres modos de tensión corresponden entonces con una vibración a $1174 \text{ cm}^{-1} \text{ (A}_1\text{)}$ y dos bandas P-OH a 1006 (E) y $890 \text{ cm}^{-1} \text{ (A}_1\text{)}$ ^[7]. Estas frecuencias de tensión y su asignación a las diferentes especies acuosas del fosfato, se recogen en la **tabla 4.3**.

Tabla 4.3. Asignación de las vibraciones P-O(H) de los grupos fosfato en medio acuoso^[7,8].

	Simetría PO_4	Frecuencia (cm^{-1})	Tipos de simetría	Asignación
PO_4^{3-}	T_d	1006	F_2	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$
HPO_4^{2-}	C_{3v}	1077	E	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$
		989	A_1	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$
		847	A_1	$\nu(\text{P-OH})$
H_2PO_4^-	C_{2v}	1155	A_1	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$
		1075	B_1	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$
		940	B_2	$\nu_{\text{as}}(\text{P-OH})$
		874	A_1	$\nu_{\text{s}}(\text{P-OH})$
H_3PO_4	C_{3v}	1174	A_1	$\nu(\text{P=O})$
		1006	E	$\nu_{\text{as}}(\text{P-OH})$
		890	A_1	$\nu_{\text{s}}(\text{P-OH})$

El espectro de IR de la taranakita es complejo. Recientemente Frost y colaboradores^[6] han realizado el análisis vibracional mediante Espectroscopía Infrarroja y Raman del fosfato con estructura taranakita $(\text{K},\text{NH}_4)\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})\cdot 9(\text{H}_2\text{O})$. El espectro de IR de la región comprendida entre 1300 y 800 cm^{-1} presenta 14 bandas de vibración solapadas. Las bandas más intensas, centradas en 1016, 1059 y 1100 cm^{-1} se asocian al modo de tensión simétrica del PO_4^{3-} (1016 cm^{-1}) y al modo de tensión antisimétrico (1059 y 1100 cm^{-1}). Las bandas que aparecen a menores números de onda, a 909, 948 y 946 cm^{-1} corresponden con las vibraciones de tensión de las unidades HPO_4^{2-} , y las que se encuentran centradas en 728 y 826 cm^{-1} al modo de deformación POH de las mismas unidades. Las bandas que aparecen por encima de 1100 cm^{-1} (6 bandas centradas entre 1121 y 1280 cm^{-1}) no quedan asignadas mediante espectroscopía infrarroja.

El hecho de que no se pueda asignar en el trabajo de Frost cada señal a una vibración diferente se asocia a que la taranakita está acompañada por otras especies de fosfato que se forman de manera minoritaria.

Partiendo de lo comentado anteriormente, las bandas de IR recogidas en el espectro ampliado de la muestra envejecida durante 480 min (**Fig. 4.4b**) se asocian a una mezcla de fosfatos con características ácidas. El hecho de que la muestra presente un grado de cristalinidad bajo se traduce en que sea muy complejo asignar de manera individual cada una de las bandas.

Frost y colaboradores proponen la espectroscopía Raman como una herramienta de caracterización complementaria al IR debido a que en general los espectros son algo más sencillos. En el trabajo de investigación que se recoge en esta memoria se intentó caracterizar los materiales mediante espectroscopía Raman. Debido al bajo grado de cristalinidad de la mayoría de las muestras, no resultó una herramienta útil debido a que la intensidad de la señal de fluorescencia en este tipo de muestras amorfas es mucho mayor que la intensidad Raman, ocultando por completo estas señales Raman. En el caso de la muestra con estructura francoanellita tampoco se obtenían espectros mejor resueltos que los de IR, debido a que, a pesar de no ser completamente amorfos, no se eliminaba suficientemente la fluorescencia como para mejorar la resolución de los espectros de IR.

Como se ha visto, el hecho de que el fosfato sintetizado a bajos tiempos de envejecimiento sea amorfo dificulta la caracterización del mismo. Este fosfato no presenta picos de difracción y mediante espectroscopía infrarroja tampoco se obtiene más información que los rangos de frecuencia a los cuales vibran los enlaces dentro del grupo de fosfato. Debido a esto, se optó por caracterizar los fosfatos formados mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido, tanto de ^{31}P como de ^{27}Al . Además, con el fin de probar la presencia de los grupos OH del fosfato ácido, se realizaron espectros con polarización cruzada, en los cuales se irradió al ^1H y se obtuvo señal de ^{31}P . De este modo, como se comentó en el apartado en el que se explicó esta técnica (**apartado 3.3.4**) es posible discernir si los átomos de fósforo se encuentran unidos o no a grupos hidroxilo.

En la **figura 4.5** se presentan los espectros de RMN obtenidos mediante irradiación directa (MAS) y polarización cruzada irradiando al ^1H (CP-MAS) de las muestras FMA10A sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min.

El espectro correspondiente a la muestra envejecida durante 2 min (**Fig. 4.5a (MAS)**) presenta una señal ancha centrada a -15 ppm. El hecho de que la señal sea tan ancha se atribuye al carácter amorfo de la muestra^[10], tal y como se ha observado mediante DRX. El espectro CP-MAS presenta también una señal ancha, con una relación intensidad/ruido mayor que en el caso del espectro MAS, pero debido a este carácter amorfo no se puede concluir si existen grupos ácido o no en la muestra.

Por el contrario, en el caso de la muestra sintetizada a tiempo de envejecimiento de 480 min (**Fig. 4.5b**), el espectro presenta señales más individualizadas debido a que en este caso el grado de cristalinidad es mayor. El espectro CP-MAS presenta señales más estrechas y de mayor intensidad que reflejan el carácter ácido del fosfato. Las cinco señales, detalladas en el espectro superior, se encuentran centradas en 9.6, 5.5, 1.1, -11.2 y -18.9 ppm. Las señales situadas a 9.6, 1.1, -11.2 y -18.9 se atribuyen al fosfato con estructura taranakita^[4,11]. Las señales centradas en 9.6 y 1.1 experimentan un importante aumento de intensidad con respecto al espectro MAS que indica que estos átomos de fósforo se encuentran enlazados a grupos -OH. Tal y como se detalló anteriormente, la taranakita presenta aniones HPO_4^{2-} que justifican la presencia de estas señales. El hecho de que existan dos señales que se asocian a este grupo se atribuye a que tal y como se ha

visto, el fosfato sintetizado no presenta una estructura tipo taranakita perfectamente cristalina y es razonable que existan fósforos unidos a grupos hidroxilo en diferentes entornos químicos. Observando el espectro obtenido mediante irradiación directa (MAS) se observa cómo las señales situadas por encima de cero ppm aparecen muy solapadas. La señal situada a -18.9 ppm corresponde a los grupos PO_4^{3-} sin protonar como se deriva del hecho de que no se produzca aumento de intensidad en el espectro obtenido mediante polarización cruzada. La señal centrada en 5.5 ppm se atribuye por tanto a los grupos PO_4^{3-} aislados situados en entornos Q^0 del ortofosfato de aluminio (AlPO_4)^[12] observado mediante DRX.

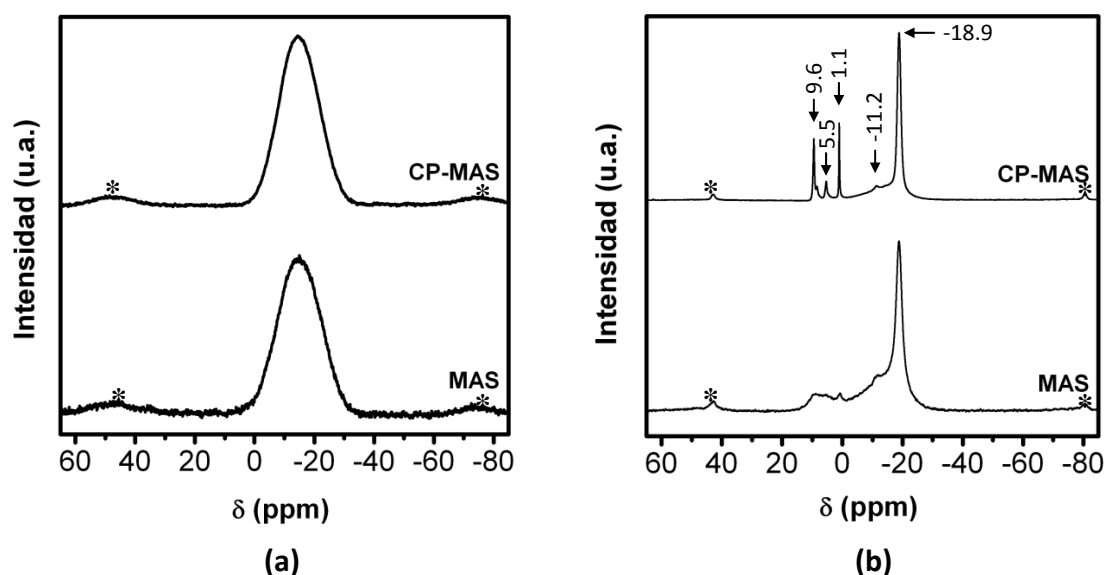


Figura 4.5. Espectros de RMN de ^{31}P con irradiación directa (MAS) y polarización cruzada (CP-MAS) de la muestra FMA10A sintetizada a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b). Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

El espectro de RMN de ^{27}Al de la muestra FMA10A sintetizada a tiempo de envejecimiento 2 min (**Fig 4.6a**) presenta tres bandas poco definidas y con baja intensidad, debido al carácter amorfo del fosfato como se ha mencionado anteriormente. Estas bandas se encuentran centradas alrededor de 40, 4 y -14 ppm y corresponden con entornos tetraédricos, pentaédricos y octaédricos del Al respectivamente^[13]. La presencia de estos tres tipos de Al^{3+} se atribuye a que el fosfato sintetizado es un precursor en el cual la estructura aún no se ha desarrollado.

En el caso de la muestra envejecida durante 480 min (**Fig. 4.6b**), el espectro presenta una señal a -10.5 ppm que corresponde a iones Al^{3+} situados en entornos octaédricos en la estructura taranakita^[4,11]. Adicionalmente aparece una señal con baja intensidad y ancha entorno a 43 ppm, la cual se asigna a los aluminios en entornos tetraédricos del AlPO_4 .

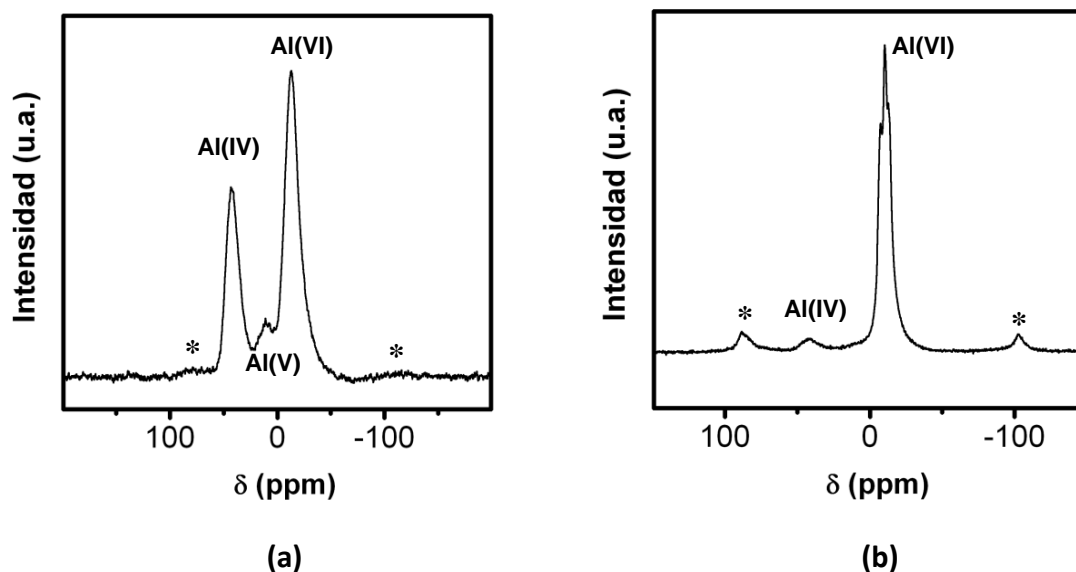


Figura 4.6. Espectros de RMN de ^{27}Al de la muestra FMA10A sintetizada a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b). Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

Como se ha comentado, la presencia de iones Al^{3+} en posiciones octaédricas se ha relacionado con la presencia de un fosfato con estructura próxima a la francoanellita. En el caso de la muestra sintetizada a tiempo de envejecimiento de dos minutos, debido a su amorficidad, se complica la asignación precisa de estas bandas.

Por otro lado, la relación P/Al formulada fue 3:1, con el fin de obtener un fosfato monobásico de aluminio ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$). Según los datos encontrados en la bibliografía^[14,15], este fosfato ácido contiene octaedros $\text{Al}(\text{O})_6$, unidos a tetraedros $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$. De este modo, la presencia de aluminio en coordinación octaédrica en el compuesto de 2 min se podría atribuir a la presencia de este fosfato monobásico de aluminio. En otro trabajo,

desarrollado por Lookman y colaboradores^[16], se atribuye el aluminio octaédrico a la presencia de grupos $\text{Al(VI)(OH)}_2\text{H}_2\text{PO}_4$, los cuales formarían por deshidratación $\text{Al(IV)(PO}_4\text{)}$.

Los polvos obtenidos se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En la **figura 4.7 a y b** se presentan las micrografías correspondientes a los fosfatos sintetizados a tiempos de envejecimiento 2 y 480 min respectivamente. Además, se adjuntan los valores de superficie específica correspondientes a cada una de las muestras. Como se puede observar, el polvo sintetizado a tiempo 2 min (**Fig. 4.7a**) se encuentra aglomerado y presenta morfología globular y un tamaño de partícula en el entorno de los 100 nm con un valor de superficie específica (S_e) de $18 \text{ m}^2/\text{g}$.

En el caso de los polvos sintetizados a largos tiempos de envejecimiento (**fig. 7b**) las partículas se encuentran en forma de placas y con diámetros variables, en este caso submicrónicos y en el entorno de 200-500 nm. El espesor de las placas sí se estima nanométrico, como se observa en la ampliación que se adjunta en esta figura, en la cual el espesor de las mismas está por debajo de los 30 nm. Como se ha comentado en la caracterización de esta muestra mediante difracción de rayos X, debería observarse el pico de difracción correspondiente al plano (006) debido al apilamiento de las láminas hexagonales. El hecho de que no aparezca concuerda con que las partículas no presenten una morfología regular y hexagonal como cabría esperar. Si relacionamos esto con que el difractograma es bastante amorfo, a pesar de presentar picos de difracción, supondría entonces que las partículas de fosfato formadas serían un precursor de la estructura correspondiente a la francoanellita. En este caso, la superficie específica de la muestra aumenta hasta $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

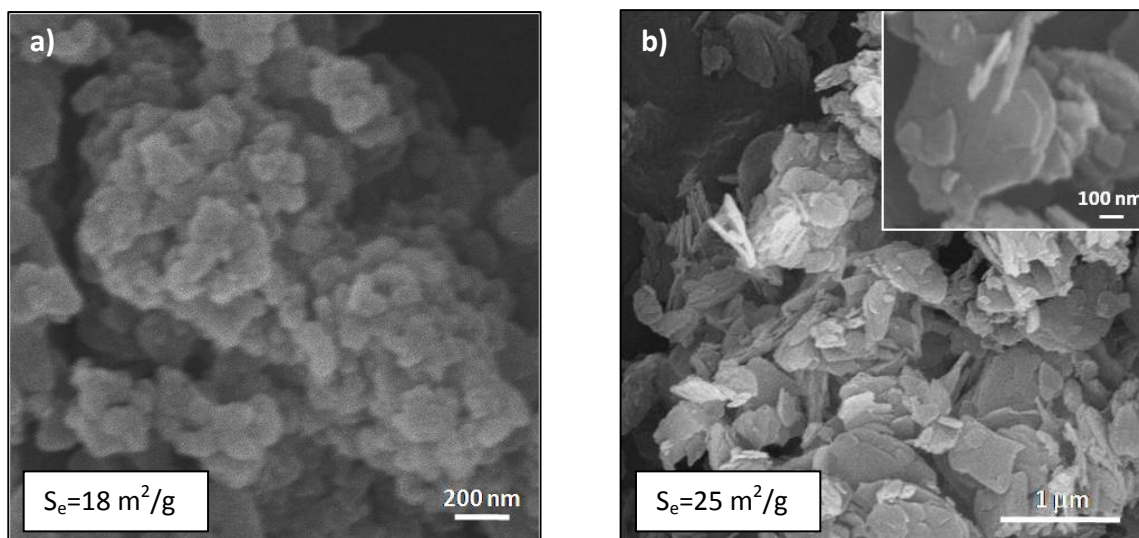


Figura 4.7. Micrografías de MEB y valores de S_e de los fosfatos FMA10A sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 min (a) y 480 min (b).

Según la morfología y el tamaño que observados en ambas micrografías cabría esperar que la muestra sintetizada a bajos tiempos de envejecimiento presentara un valor de superficie específica mayor que la muestra envejecida durante 480 min. Sin embargo, como se ha comentado, la S_e aumenta al aumentar el tiempo de envejecimiento. Además, en el caso de la muestra sintetizada a bajos tiempos, las nanopartículas parecen estar formadas a su vez por nanopartículas de menor tamaño, como se intuye en la rugosidad que presentan las mismas. Con el fin de observar bien el tamaño de partícula real y entender la evolución que sufren los valores de S_e , en la **figura 4.8** se presentan las micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) de ambas muestras.

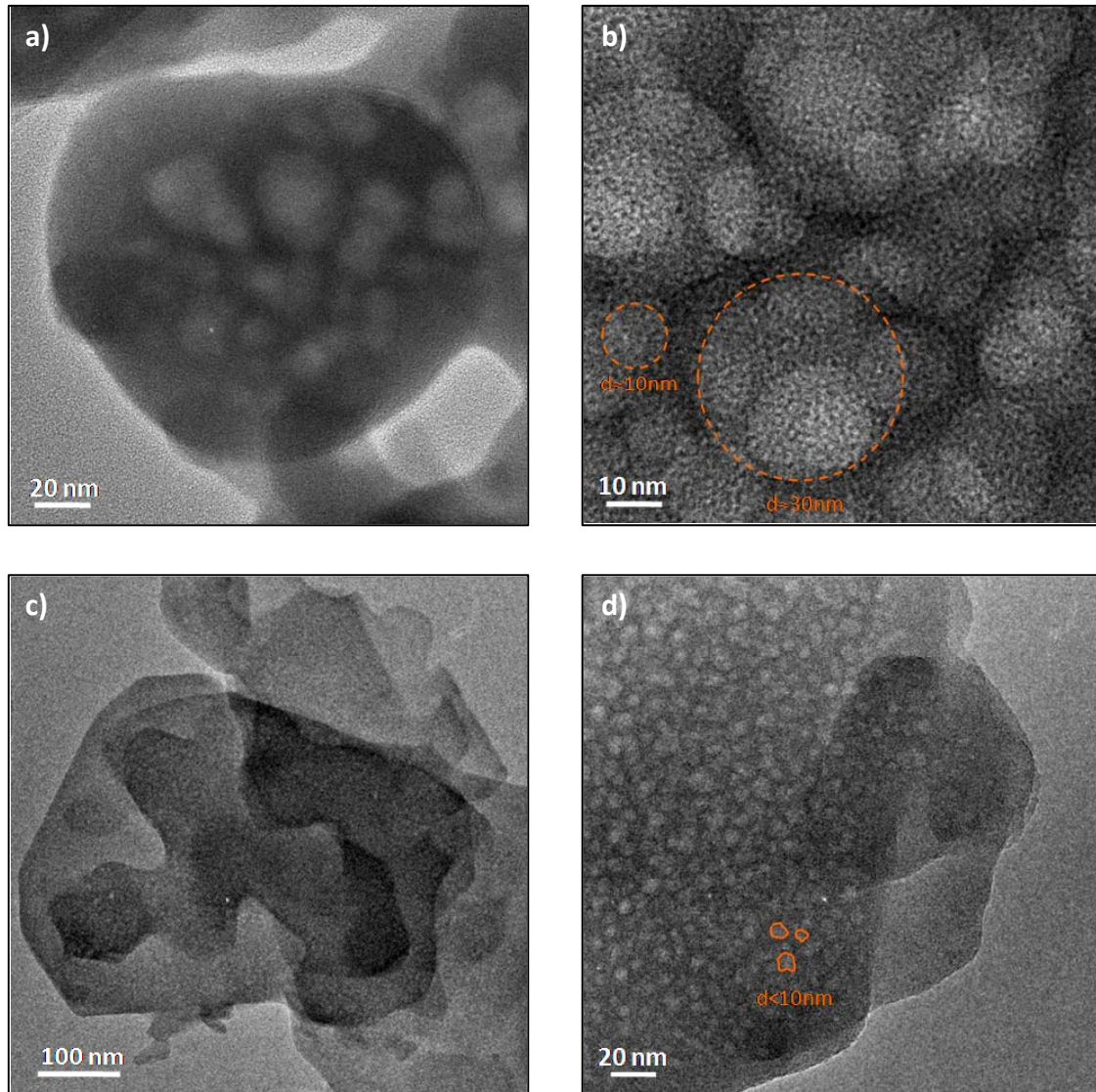


Figura 4.8. Micrografías obtenidas mediante TEM de la muestra FMA10A sintetizada a tiempos de envejecimiento de 2 min (a) y (b) y a 480 min (c) y (d).

En la micrografía (a) se observa que las nanopartículas observadas mediante MEB están a su vez nanoestructuradas. En la ampliación mostrada en la imagen (b) se distinguen perfectamente las nanopartículas primarias, las cuales presentan una morfología esférica con diámetros variables entre 10 y 30 nm aproximadamente. Las micrografías (c) y (d) corresponden a la muestra envejecida durante 480 min. En la primera de ellas se observan las placas de tamaños variables. En el detalle mostrado en la imagen 4.8c) se puede ver cómo las placas también se encuentran a su vez formadas por nanodominios con diámetros inferiores a los 10 nm.

Esta diferencia de tamaños en las nanopartículas primarias de ambas muestras observadas mediante TEM explica, por tanto, el aumento de superficie específica al aumentar el tiempo de envejecimiento. A pesar de que al aumentar el tiempo de envejecimiento las partículas se organicen para formar placas, con el consiguiente aumento de cristalinidad, estas placas siguen estando a su vez nanoestructuradas. Por tanto, en ambos extremos de tiempos de envejecimiento, se estarían formando en realidad agregados de nanopartículas^[17–19]. Adicionalmente, el aumento de superficie específica vendría también determinado por el elevado factor de forma de las estructuras laminares en comparación con las esféricas.

En el capítulo 1 se presentaron los principales mecanismos de nucleación y crecimiento de partículas sintetizadas mediante precipitación homogénea (**apartado 1.1.2**). En la **figura 4.9** se presenta la representación esquemática de los diferentes mecanismos propuestos en la literatura para explicar la formación de partículas uniformes^[20]. Esta correlación toma como base el modelo propuesto por LaMer y Dinegar (**apartado 1.1.2.1**)^[21].

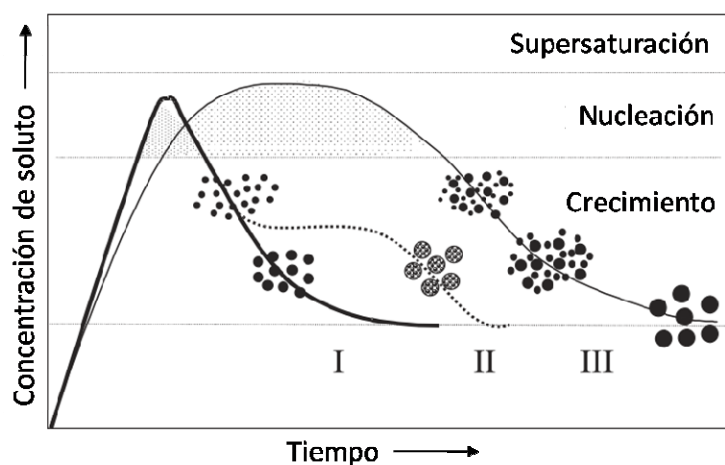


Figura 4.9. Mecanismos de formación de partículas uniformes en disolución. Curva I: Nucleación y crecimiento uniforme por difusión (Modelo clásico de LaMer y Dinegar). Curva II: Nucleación, crecimiento y agregación de pequeñas subunidades. Curva III: Nucleación múltiple y crecimiento producido por Ostwald ripening^[20].

El núcleo obtenido puede crecer de manera uniforme por difusión de soluto desde la disolución hacia la superficie de la partícula. En este caso las etapas de nucleación y crecimiento deben estar separadas y la nucleación debe frenarse durante el periodo de crecimiento (Curva I, figura 4.9). Sin embargo, las partículas uniformes pueden obtenerse también por etapas de nucleación múltiple. En este caso, las partículas uniformes se obtienen a través de procesos de Ostwald ripening basados en que las partículas de pequeño tamaño se disuelven para redepositarse sobre la superficie de las mayores (Curva III, figura 4.9)^[22]. Adicionalmente, las partículas pueden obtenerse mediante la formación de agregados de muchas subunidades de pequeño tamaño (Curva II, figura 4.9)^[23–25].

En la **figura 4.10** se presenta el esquema de la evolución que seguirían las partículas en cada uno de los tres casos. Cada uno de los tres esquemas corresponde con las curvas detalladas en la **figura 4.9**.

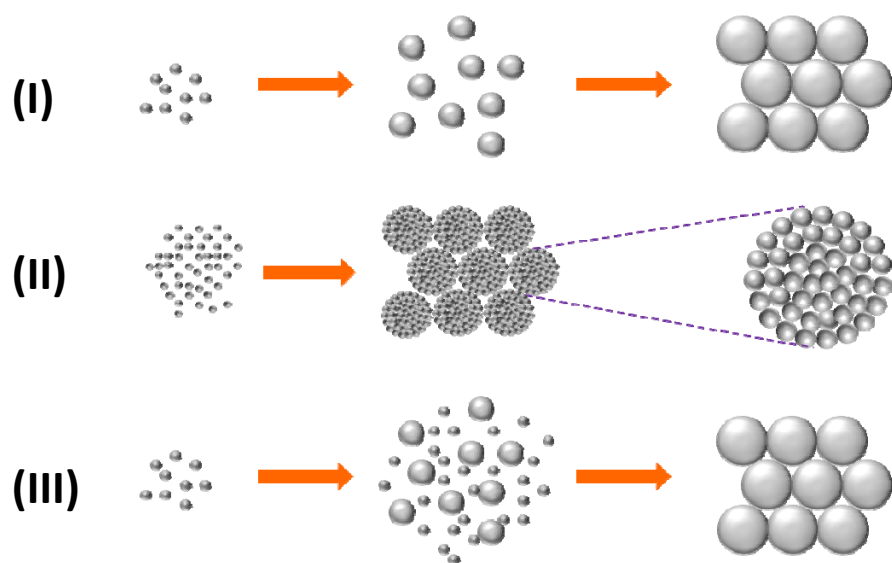


Figura 4.10. Esquema de los mecanismos de crecimiento de partícula propuestos en la figura 4.9.

En el caso de las nanopartículas FMA10A que se han sintetizado, el mecanismo de crecimiento que tiene lugar es el de agregación. Las pequeñas subunidades se asocian

para formar las partículas finales, según se observa claramente en las micrografías obtenidas mediante MET.

Siguiendo con el estudio de los fosfatos sintetizados, en la **figura 4.11** se presentan las curvas de Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de las muestras FMA10A envejecidas durante 2 y 480 min realizadas hasta 1000°C.

En el caso de la muestra envejecida durante 2 minutos (**Fig. 4.11a**), la pérdida de peso total es del 23 %. Esta pérdida ocurre por debajo de los 500°C. Por debajo de 200 °C aparece la primera pérdida de peso, del 13 % y asociada a un pico endotérmico corresponde con el H₂O adsorbido por el material. Entre 200 y 400 °C se observa otra pérdida de peso del 10 %. En este caso, los picos observados en la curva correspondiente al ATD se encuentran solapados. El primero de ellos, endotérmico, se corresponde con el agua estructural y el segundo, en este caso exotérmico, se atribuye a la pérdida de agua mediante condensación del fosfato ácido para dar lugar al fosfato deshidratado. Por último, en torno a 760 °C se registra el pico exotérmico correspondiente a la cristalización del fosfato.

La muestra envejecida durante 480 min (**Fig. 4.11b**) presenta una pérdida de peso total del 30%, lo que supone que pierde un 7 % más de masa que la muestra de 2 min. Esta pérdida adicional se produce fundamentalmente por debajo de 200 °C. En este caso, la pérdida es del 18 % en lugar del 13 % comentado para la anterior muestra. El pico endotérmico asociado se corresponde con la pérdida de agua adsorbida y a la pérdida de amoníaco que, como se ha visto mediante DRX, se encuentra presente en la muestra. Entre 200 y 450 °C se observa una pérdida de peso del 12 % asociada a procesos endotérmicos solapados con uno exotérmico en torno a 400 °C y que al igual que en el caso anterior se atribuye al agua estructural y de condensación del fosfato. En este caso no se observa la presencia clara de ningún pico a mayor temperatura aunque sí de una banda ancha en torno a 700 °C que se atribuye a la cristalización, debido a que a pesar de tratarse de un compuesto de síntesis relativamente cristalino al ser sometido a un tratamiento térmico da lugar a una fase amorfa que posteriormente vuelve a cristalizar^[26,27], tal y como se detallará más adelante .

El aumento de pérdida de peso total al aumentar el tiempo de envejecimiento se asocia con la incorporación de amonio al aumentar el tiempo de reacción. Además, al igual que se ha visto la presencia clara de grupos hidroxilo mediante RMN, la pérdida de peso adicional del 2 %, por encima de 200 °C se atribuye a la mayor presencia de estos grupos hidroxilo en el material, los cuales condensan para dar lugar a cadenas polimerizadas.

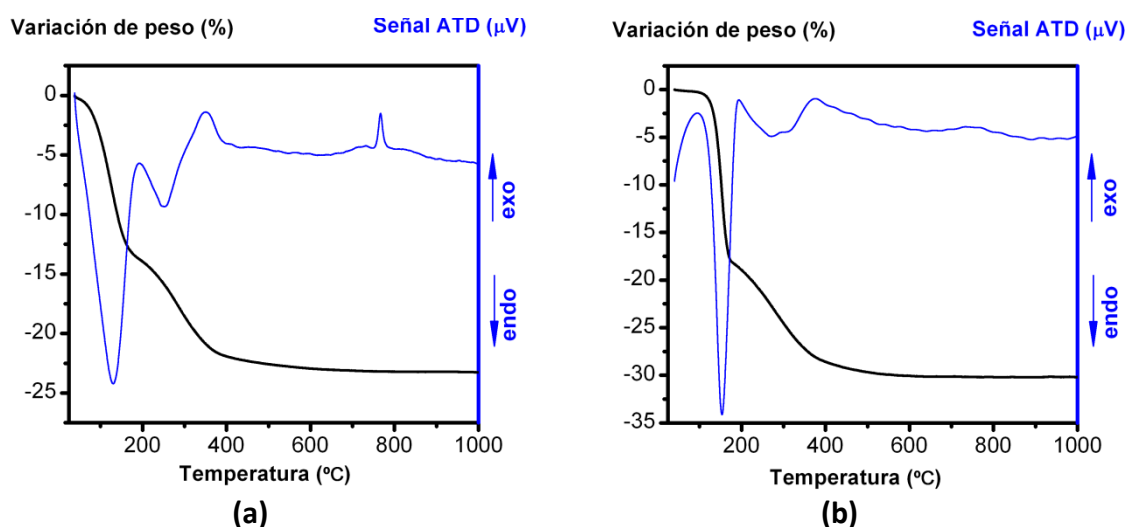


Figura 4.11. Curvas de ATD-TG correspondientes a las muestras FMA10A sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 (a) y 480 min (b).

En la **figura 4.12** se presentan los difractogramas de los polvos sintetizados a los dos extremos de tiempos de envejecimiento (2 y 480 min) calcinados a 600 y 900 °C y comparados con los difractogramas de las muestras obtenidas directamente de la síntesis. Como se puede observar, la evolución de ambas muestras sigue la misma tendencia. A 600 °C los dos difractogramas presentan una única banda, propia de un material amorfo, que se desplaza hacia menores ángulos si se comparan con los difractogramas de las muestras de síntesis acercándose a la zona en la que aparecen los picos de difracción principales en las muestras calcinadas a mayor temperatura. Los difractogramas de las muestras calcinadas a 900 °C presentan picos de difracción que, en ambos casos, se corresponden con los patrones de las fases de ortofosfato (AlPO_4) y metafosfato ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$). El análisis de las áreas obtenidas mediante el ajuste (a gaussianas) realizado de los picos de mayor intensidad en las dos muestras, centrados en 20° y 21°

(2θ) para las fases meta- (M) y orto- (O) respectivamente, puede dar una idea de la relación de fases. El análisis muestra una relación de áreas de picos M/O de 0.9 para el fosfato sintetizado a tiempo de envejecimiento 2 min y de 2.5 en el caso de la muestra sintetizada a tiempos de 480 min. Esto indica que para bajos tiempos de envejecimiento la formación de la fase orto- se ve favorecida frente a la de la fase meta-. El análisis químico de los polvos de partida reveló que la relación molar P/Al es de 1.4 en el caso de la muestra de tiempo de envejecimiento de 2 min y de 1.8 en el caso de la muestra de 480 min. Teniendo en cuenta que la estequiometría de la fase orto- es P/Al 1:1 y la de la meta- 3:1, los datos composicionales concordarían también con que en la muestra de largos tiempos y calcinada a 900°C predomine la formación de la fase meta-.

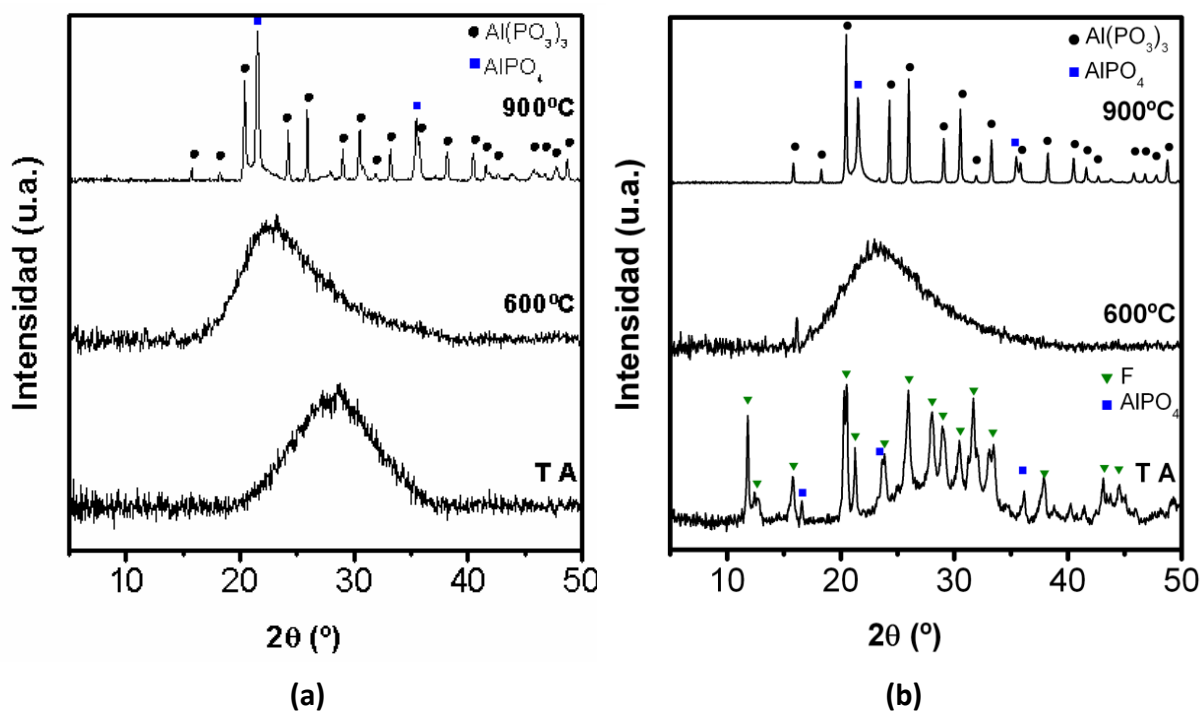


Figura 4.12. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA10A obtenida directamente de la síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calcinadas a 600 y 900 °C. (a) Muestra envejecida durante 2 min. (b) Muestra envejecida durante 480 min.

La evolución de estos dos picos en la muestra calcinada a 900 °C, en función del tiempo de envejecimiento, se muestra en la **figura 4.13b**, en la cual se observa como las proporciones de ambas fases se invierten desde las muestras sintetizadas a 2 min hasta

las preparadas a 480 min. Además, en la **figura 4.13a** se presenta la evolución de los difractogramas de las muestras calcinadas a 600 °C con el tiempo de envejecimiento.

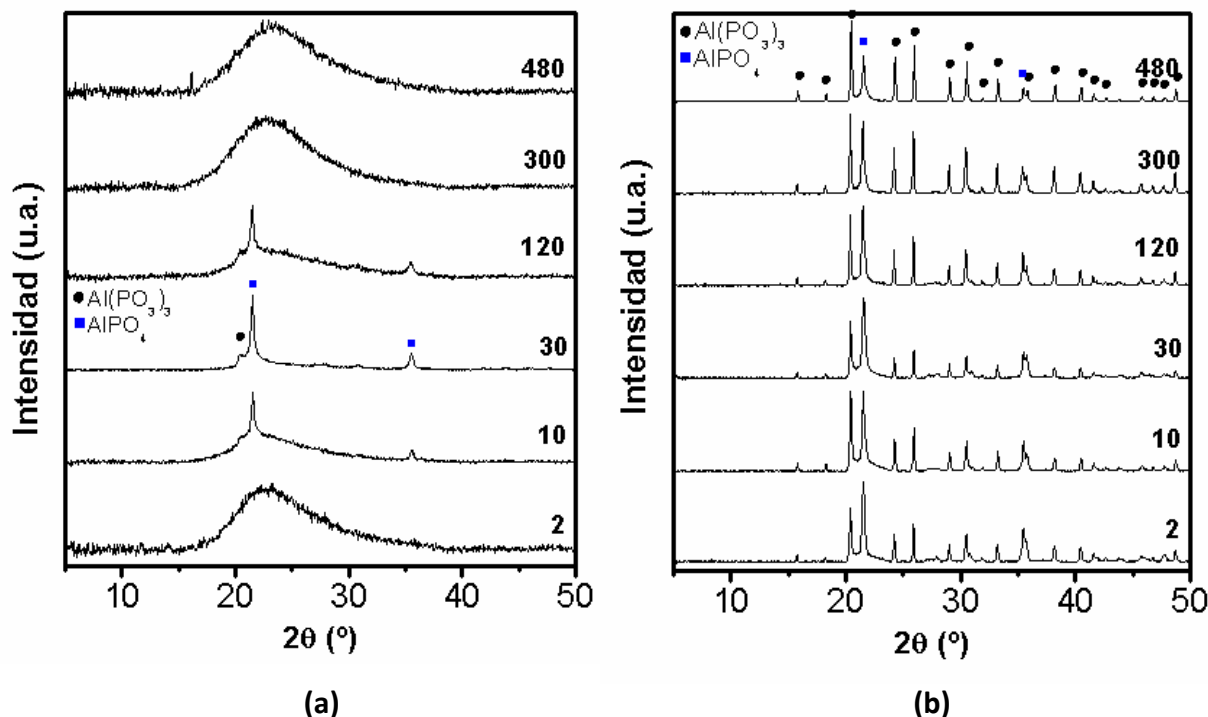


Figura 4.13. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA10A envejecida a tiempos 2, 10, 30, 120, 300 y 480 min y calcinada a 600 °C (a) y 900 °C (b).

Tal y como se vio en la evolución los difractogramas de los fosfatos de síntesis (Fig. 4.2), éstos resultaban amorfos hasta tiempo de envejecimiento de 30 min. En los difractogramas correspondientes a los polvos calcinados a 600 °C se observa cómo al aumentar el tiempo de envejecimiento empiezan a aparecer los picos correspondientes a las fases presentes en los productos de calcinación a 900 °C. Por tanto, a pesar del bajo grado de cristalinidad de los fosfatos sintetizados a tiempos de envejecimiento menores de 30 min, se observa un aumento de la cristalinidad con el aumento de este tiempo. A partir de este momento, en los difractogramas de los polvos de síntesis, empiezan a aparecer los picos que corresponden a la francoanellita, cuya cristalinidad va aumentando hasta el tiempo de envejecimiento de 480 min. Por tanto, se deduce que al ir aumentando la presencia de la fase con estructura cristalina próxima a la francoanellita va disminuyendo la cristalinidad de las fases orto- y meta- del fosfato de aluminio. Esta es la

razón por la cual, a 600 °C, el difractograma vuelve a reflejar mayor grado de amorficidad al seguir aumentando el tiempo de envejecimiento.

En la **figura 4.14** se presentan los espectros de RMN en estado sólido de ^{31}P **(a)** y ^{27}Al **(b)** correspondientes a las muestras de FMA10A envejecidas durante 2 y 480 min y calcinadas a 900 °C.

Ambas muestras presentan dos señales de ^{31}P (**Fig. 4.14a**) a desplazamientos químicos de -28.2 y -50.1 ppm. Los desplazamientos de ^{27}Al (**Fig. 4.14b**) aparecen a 39.2 y -21.0 ppm y se corresponden con aluminio en entornos tetraédrico y octaédrico respectivamente. En el ortofosfato de aluminio el catión se encuentra coordinado tetraédricamente, por lo que la señal de 39.2 se asigna a esta fase^[28]. En el caso del metafosfato, éste se encuentra en entornos octaédricos, correspondiendo entonces la señal de -21.0 a esta otra fase^[15,29]. De las dos señales de ^{31}P , la señal que aparece a valores más negativos de desplazamiento químico, situada a -50.1 ppm, se asigna, por tanto, al metafosfato ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$)^[15,29], que presenta mayor grado de polimerización que la fase orto y por tanto, un desplazamiento químico más negativo^[30]. La señal de ^{31}P de -28.2 corresponde al fósforo del AlPO_4 ^[28,31].

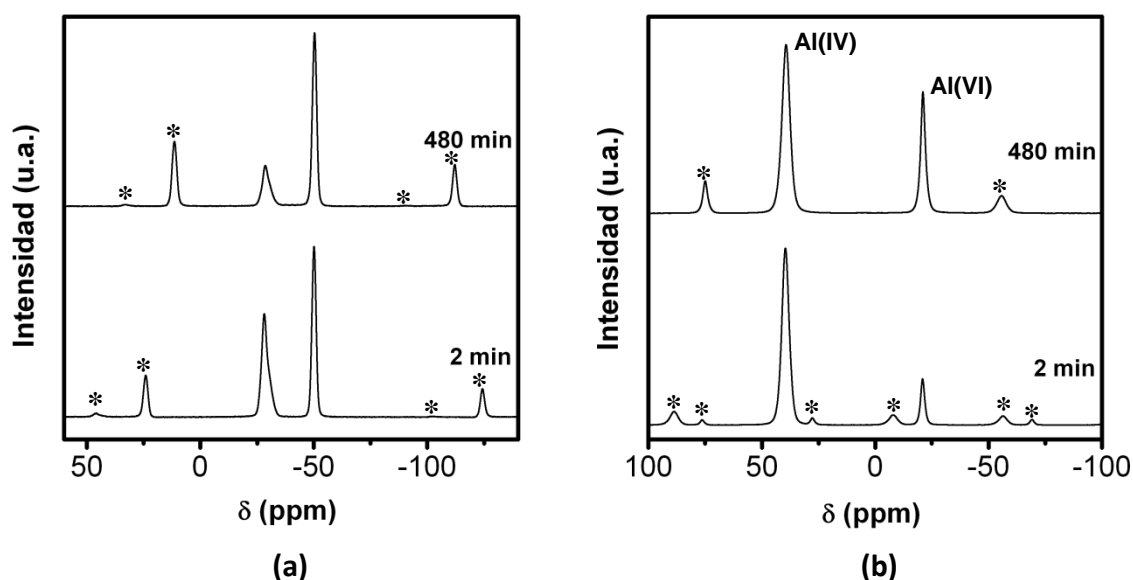
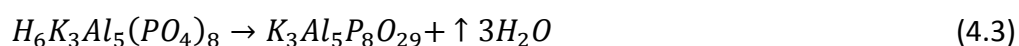
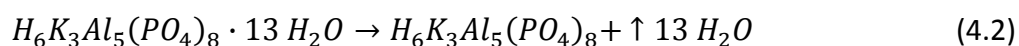
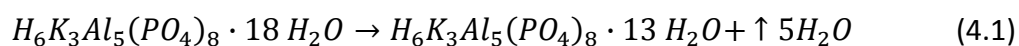


Figura 4.14. Espectros de RMN de ^{31}P (a) y ^{27}Al (b) de las muestras FMA10A sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min y calcinadas a 900 °C. Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

Hasta el momento se ha visto cómo el aumento del tiempo de envejecimiento favorece la cristalización del fosfato ácido de aluminio que se corresponde con un fosfato mixto de aluminio y amonio con estructura similar a la francoanellita. Por tanto, al aumentar el tiempo de envejecimiento, se vería favorecida la entrada de los iones amonio en la estructura de simetría hexagonal del fosfato.

Según la bibliografía^[26,27], el fosfato mixto de aluminio y potasio de estructura taranakita, al cual se asemeja el fosfato ácido de aluminio sintetizado en este trabajo, presenta los siguientes procesos de deshidratación:

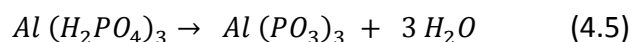


Por tanto, la evolución térmica de la taranakita comprendería dos fases de deshidratación, a temperaturas de 80-140 °C y 140-300 °C. El producto calcinado a 140 °C correspondería con la fase francoanellita y la calcinación a 300°C daría lugar a un producto amorfo. Entre 300 y 500 °C el fosfato seguiría perdiendo peso de manera gradual para formar el fosfato deshidratado. Por último, un proceso exotérmico daría lugar a la formación de una mezcla de ortofosfato de aluminio y pirofosfato de aluminio y potasio.

El fosfato sintetizado a largos tiempos de envejecimiento, que a temperatura ambiente presenta un patrón de difracción que se asemeja al de la francoanellita, es amorfo a 600 °C, lo que indicaría que la fase formada mediante la precipitación perdería los iones amonio durante la calcinación. El fosfato deshidratado es únicamente de aluminio, como se observa en la muestra calcinada a 900 °C en la cual las fases presentes coinciden con las que se obtienen de la evolución térmica del fosfato sintetizado a bajos tiempos de envejecimiento en los cuales no se observa la formación de la fase pirofosfato. La diferencia radica principalmente en el catión que acompaña al amonio. Mientras que en la francoanellita o en la taranakita los productos calcinados se dirigen

hacia la formación de un fosfato condensado de potasio y aluminio, en el caso de tener amonio en lugar de potasio hace que el producto calcinado sea el mismo que el de bajos tiempos de envejecimiento. Por lo tanto, parece que a pesar de que el producto de síntesis incorpora iones amonio en su estructura, la formación de fosfato mixto parece no formarse o, si se forma, lo hace en pequeña cantidad.

Además, tal y como se recoge en la bibliografía^[14,15,32], y como se comentó en la introducción, el metafosfato de aluminio se forma por deshidratación del fosfato monobásico de aluminio según la siguiente reacción:



En cuanto a la morfología del fosfato formado, en ambos casos se trata de polvos nanométricos formados por agregados de subunidades más pequeñas. Al aumentar el tiempo de envejecimiento se asocian para formar placas de mayor tamaño. Los datos de S_e y las micrografías obtenidas mediante MET han permitido observar que, en ambos casos, las partículas primarias tienen tamaños por debajo de los 30 nm. A bajos tiempos de envejecimiento las nanopartículas primarias presentan tamaños variables, debido a que no se ha dejado evolucionar el sistema. En cambio, a largos tiempos se favorece que se sigan produciendo los fenómenos de disolución-precipitación formándose nanopartículas con tamaños más parecidos (en torno a 10 nm) que se ordenan, al aumentar el tiempo, para formar placas con elevada rugosidad.

El hecho de que se haya relacionado el fosfato envejecido durante 480 min a un fosfato mixto se deriva del hecho de que tanto el difractograma como los espectros de RMN se asemejan a los de este compuesto. A pesar de esto, se han encontrado en la bibliografía otros datos^[14] que podrían apoyar el hecho de que se tratase de un fosfato ácido de aluminio. En el trabajo llevado a cabo por Kneip y colaboradores^[14] se detallan las estructuras de las fases de fosfato ácidas $Al(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot H_2O$ y $H_3O[Al_3(H_2PO_4)_6(HPO_4)_2]$. Estos compuestos contienen octaedros $Al(VI)(O_p)_5(O_{H_2O})$ unidos a tetraedros $O_2P(OH)_2$ y $O_3P(OH)$ y forman una estructura laminar.

4.2.2. Influencia de la dilución en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-D.

En este caso la preparación del fosfato de aluminio fue análoga a la anterior. La relación P/Al fue también de 3 pero, en este caso, la concentración de iones $[Al^{3+} + H_2PO_4^-]$ empleada fue la mitad mediante una dilución de la disolución inicial con agua destilada (las condiciones de síntesis se detallaron en la **tabla 4.1**). En este caso también se realizó el estudio de la evolución de los fosfatos con el tiempo de envejecimiento. Debido a la similitud de los resultados de caracterización con el caso anterior, se mostrarán los de tiempos de envejecimiento extremos únicamente (2 y 480 min).

En la **figura 4.15** se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas a tiempos de envejecimiento 2 y 480 min y los correspondientes a las muestras calcinadas a 600 y 900 °C.

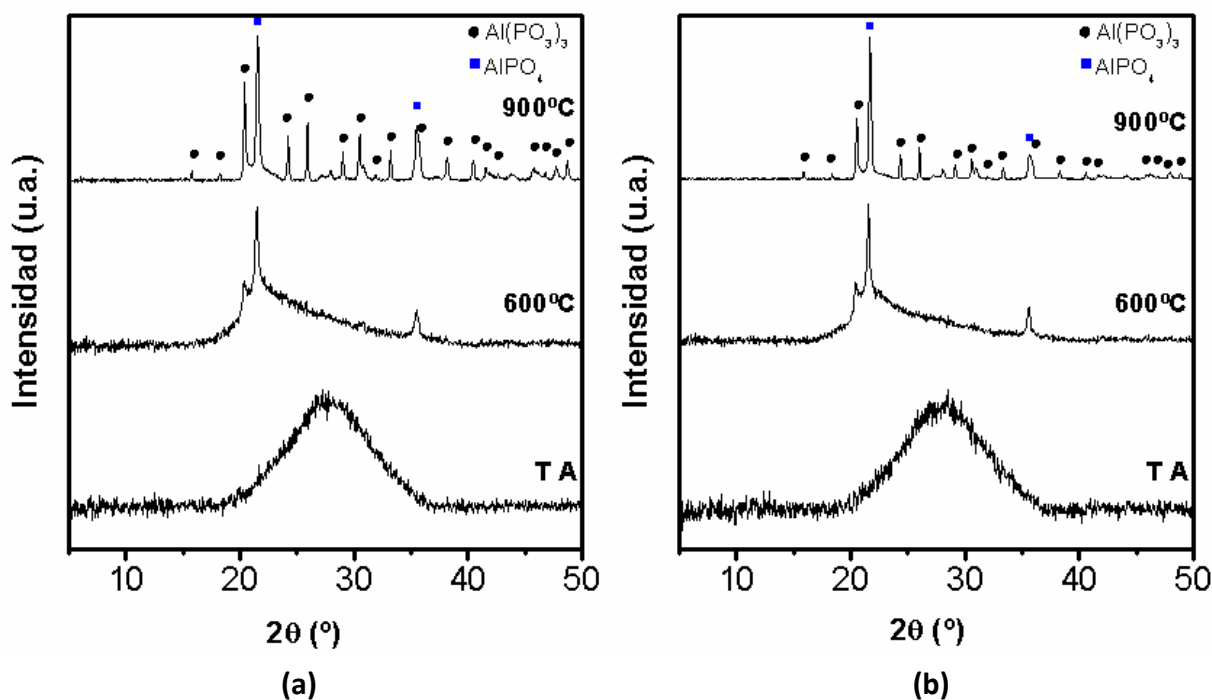


Figura 4.15. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA10A-D obtenida directamente de la síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calcinadas a 600 y 900 °C. (a) Muestra envejecida durante 2 min. (b) Muestra envejecida durante 480 min.

En este caso, independientemente del tiempo de envejecimiento, ambas muestras presentan la misma tendencia. Los dos precipitados son amorfos a temperatura ambiente y van cristalizando con el aumento de la temperatura. A 600 °C, a pesar de que presenta fundamentalmente una banda amorfa, que ya se va desplazando hacia la zona en la cual aparecen los picos principales de las fases cristalizadas, se observa la presencia de los picos más intensos de las fases orto- y meta- presentes en las muestras ya bien cristalizadas a 900 °C. En ambos casos, la fase que parece predominar a esta temperatura es la orto- frente a la meta-.

El análisis químico realizado a estas dos muestras sintetizadas, revela unas relaciones molares P/Al de 1.4 en el caso de la muestra sintetizada a tiempo 2 min y de 1.3 en el caso de la muestra envejecida durante 480 min. Teniendo en cuenta la similitud en los valores obtenidos del análisis químico y que al error propio de la técnica hay que sumarle los errores inherentes al proceso de síntesis, no se pueden sacar conclusiones de estos datos. El análisis de las áreas de los picos de difracción centrados a 20 y 21° muestra cómo la relación entre las fases O/M aumenta desde 2.6, para el caso de la muestra de 2 min, hasta 3.8 para la muestra de largo tiempo. Esto indica que, en ambos casos, predomina la formación de la fase orto- frente a la meta-.

Como se vio en el apartado anterior (FMA10A), al aumentar el tiempo de envejecimiento aumentaba la cristalinidad del fosfato, mediante la formación de un fosfato con estructura similar a la francoanellita. En el caso de las muestras FMA10A-D, todos los fosfatos son amorfos, como se deduce de los difractogramas de los productos de síntesis. Además, en ambos casos predomina la cristalización de la fase orto frente a la meta, siguiendo la misma tendencia que en la muestra FMA10A sintetizada a bajos tiempos de envejecimiento.

Al aumentar la dilución de la disolución de partida se dificulta, por tanto, la incorporación del amonio al fosfato, de ahí que a todos los tiempos de envejecimiento el fosfato formado sea amorfo.

La caracterización realizada de las muestras de síntesis mediante espectroscopía infrarroja, se presenta en la **figura 4.16**. Como se puede observar, ambos espectros son análogos y presentan las mismas bandas tanto para las tensiones como las deformaciones de los grupos correspondientes al agua, al amonio y al fosfato expuestas en la caracterización de la muestra FMA10A. La ampliación de los espectros en la zona comprendida entre 1250 y 850 cm^{-1} revela las mismas bandas, centradas en las mismas posiciones y sin aparentes diferencias.

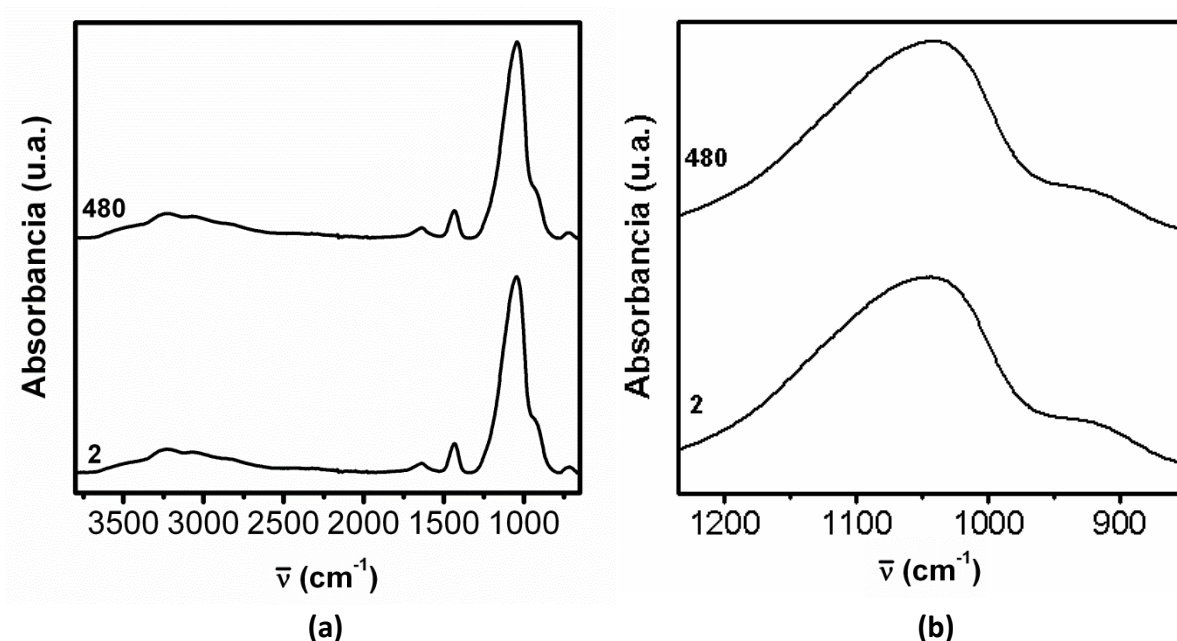


Figura 4.16. (a) Espectros de IR de los fosfatos FMA10A-D sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. (b) Ampliación de la banda situada entre 1250 y 850 cm^{-1} .

Los resultados derivados de la caracterización realizada mediante RMN en estado sólido de ^{31}P y ^{27}Al a los fosfatos de síntesis envejecidos durante 2 y 480 min, así como los que resultan de los mismos materiales calcinados a 900 $^{\circ}\text{C}$, se presentan en las **figuras 4.17 y 4.18**.

Los espectros correspondientes a las muestras FMA10A-D obtenidas directamente de la síntesis a temperatura ambiente presentan las mismas señales para ambos tiempos de envejecimiento. La **figura 4.17a** muestra los espectros de ^{31}P obtenidos mediante polarización cruzada de las dos muestras. Como se puede observar, ambos espectros

presentan una banda ancha centrada en torno a -15 ppm, al igual que ocurriese en la muestra de referencia (FMA10A) sintetizada a tiempo de envejecimiento de 2 min (**Fig. 4.5**). Para la muestra envejecida durante 480 min existe una asimetría de la banda, como se detalla en la ampliación, que podría deberse a la mayor contribución de los grupos ácidos, aunque debido a la anchura de ambos espectros no se ha considerado un hecho concluyente.

Los espectros de ^{27}Al (**Fig. 17b**) presentan en ambos casos señales centradas alrededor de 42, 10 y -12 ppm, al igual que la muestra de referencia (FMA10A-2min) (**Fig. 4.6**), correspondientes a los aluminios en entornos tetraédrico, pentaédrico y octaédrico respectivamente.

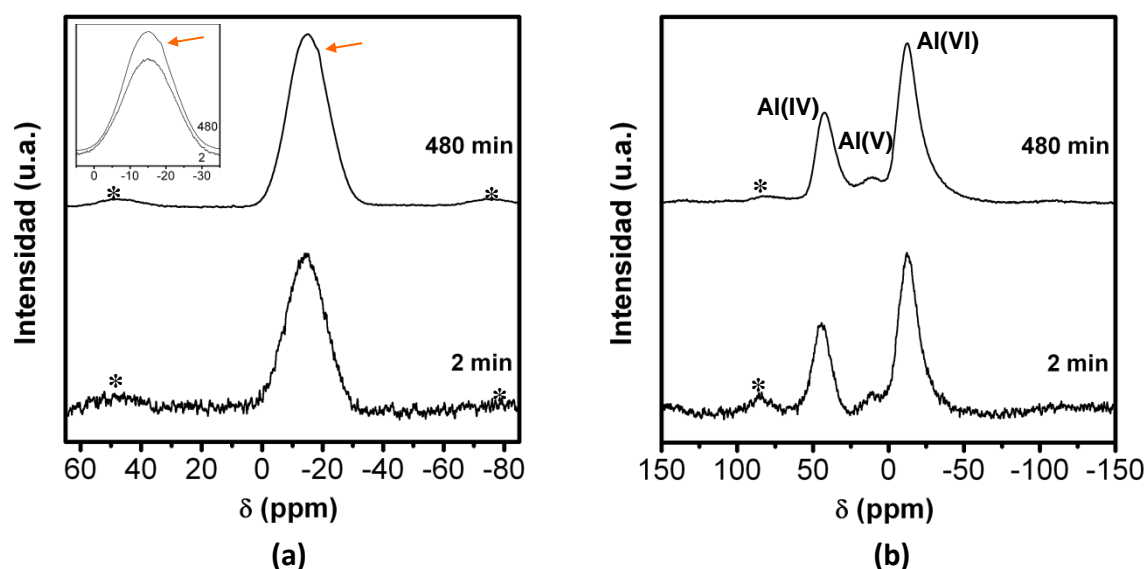


Figura 4.17. Espectros de RMN de CP-MAS de ^{31}P (a) y MAS de ^{27}Al (b) de las muestras FMA10A-D sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

Los espectros de RMN de ^{31}P y ^{27}Al de las muestras FMA10A-D envejecidas durante 2 y 480 min y calcinadas a 900°C (**Fig. 4.18**) presentan la misma tendencia. El espectro de ^{31}P muestra las señales centradas a -27.7 y -50.0 ppm correspondientes a los grupos PO_4^{3-} y PO_3^{3-} del ortofosfato y metafosfato respectivamente como se mostró para la muestra de referencia FMA10A (**Fig. 4.14**). Los espectros de ^{27}Al presentan también las

mismas señales a 39.9 y -29.8 ppm, de los aluminios tetraédricos y octaédricos respectivamente, que se asocian al ortofosfato y metafosfato respectivamente.

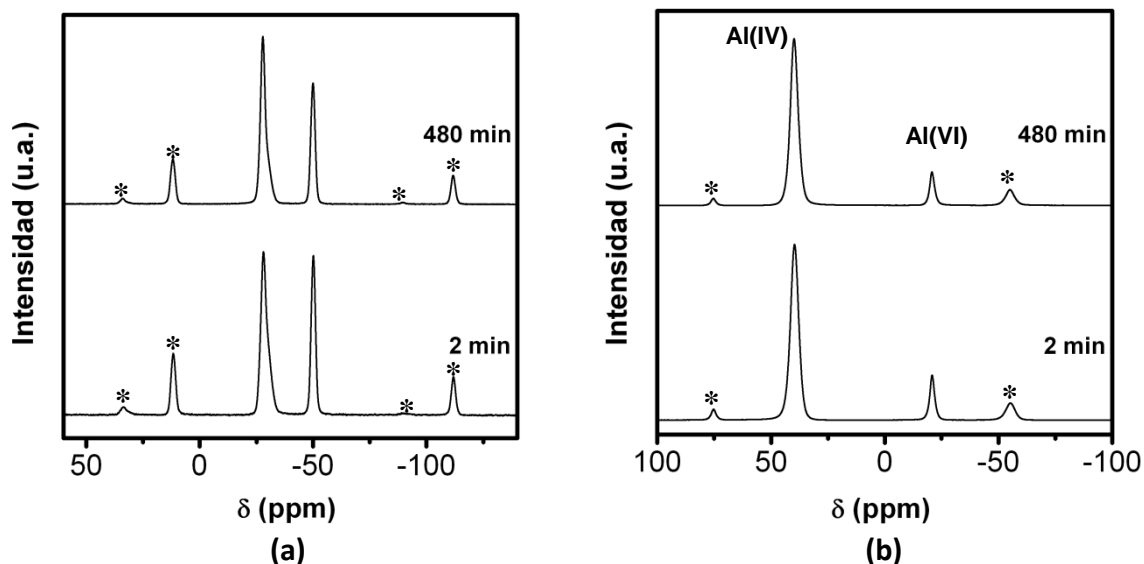


Figura 4.18. Espectros de RMN de ^{31}P (a) y ^{27}Al (b) de las muestras FMA10A-D sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min y calcinadas a 900 °C. Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

Las micrografías correspondientes a ambas muestras de síntesis (**Fig. 4.19**) revelan morfologías y tamaños similares. Los valores de superficie específica son de 16 y 23 m^2/g para las muestras envejecidas durante 2 y 480 min respectivamente. Este aumento de S_e al aumentar el tiempo de envejecimiento se atribuye a los procesos de disolución-precipitación que se producen al aumentar el tiempo de envejecimiento. Esto produciría un aumento en la rugosidad de las nanopartículas, a pesar de que mediante MEB no se aprecie.

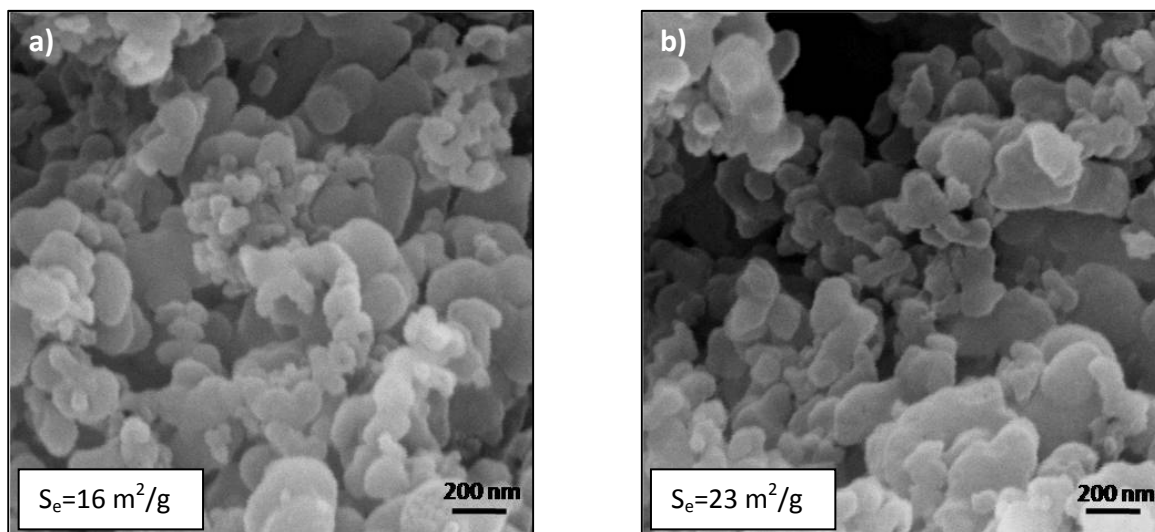


Figura 4.19. Micrografías de MEB y valores de S_e de los fosfatos FMA10A-D sintetizados a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b).

Mediante la caracterización realizada a la muestra sintetizada en condiciones de mayor dilución se ha observado cómo el tiempo de envejecimiento no afecta al producto obtenido. Todos los fosfatos sintetizados en estas condiciones presentan bajo grado de cristalinidad y los estudios realizados tanto por DRX, IR, Análisis químico, RMN, Se y MEB, reflejan que los fosfatos presentan las similares características tanto composicionales como morfológicas.

Este hecho se atribuye a que al tratarse de un sistema tan diluido, la cinética de los procesos de disolución-precipitación es más lenta y los 480 minutos de envejecimiento no sean suficientes como para observar ningún cambio significativo ni de ordenamiento cristalino ni relacionado con la morfología y el tamaño de las partículas de fosfato y únicamente aumente ligeramente la rugosidad debido a estos procesos.

4.2.3. Influencia de la concentración del agente precipitante en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA1A.

En este caso el método de síntesis seguido fue igual que el de la muestra de referencia a diferencia de la concentración del agente precipitante. Mientras que en el caso de la muestra FMA10A se empleó hidróxido amónico al 10 %, en este caso se usó NH_4OH concentrado (30 %).

Los difractogramas de las muestras sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min y de las respectivas muestras calcinadas a 600 y 900 °C se muestran en la **figura 4.20**. Ambos fosfatos de síntesis son amorfos y evolucionan con la temperatura como en los casos anteriores hacia la formación de las fases orto- y meta-.

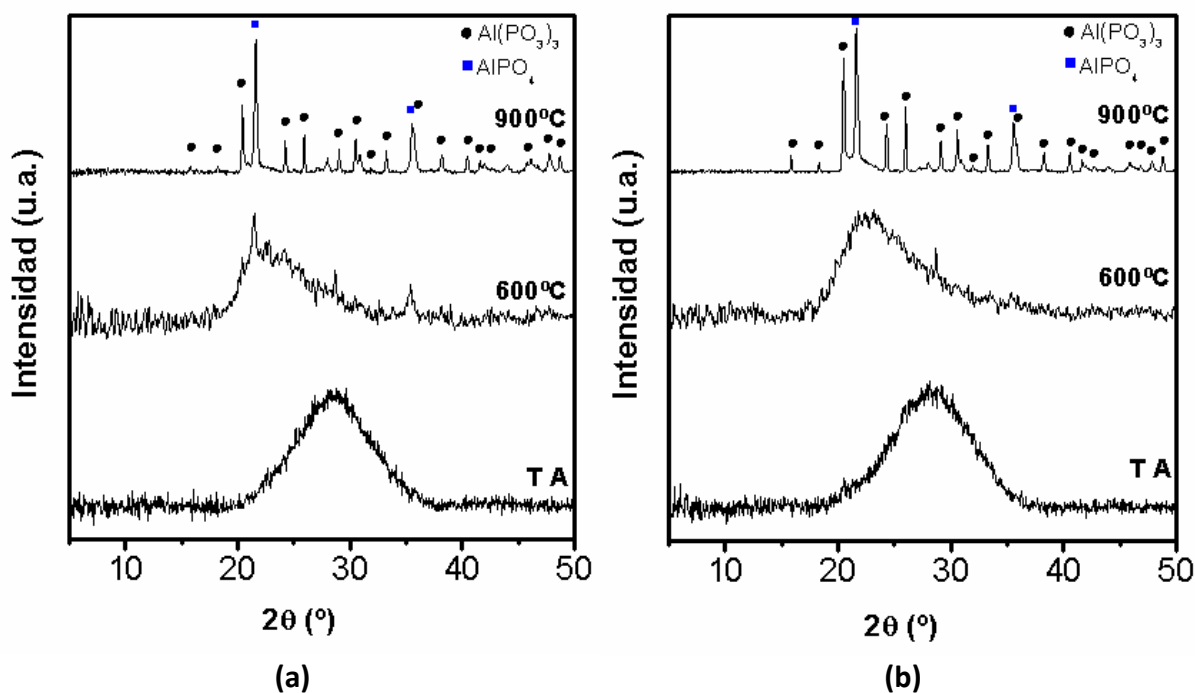


Figura 4.20. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA1A obtenida directamente de la síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calcinadas a 600 y 900 °C. (a) Muestra envejecida durante 2 min. (b) Muestra envejecida durante 480 min.

En este caso, el análisis de los picos centrados a 20 y 21° (2 θ) revela que la proporción de fases O/M disminuye al aumentar el tiempo de envejecimiento desde 3.89, en el caso de la muestra de 2 min, hasta 2.31, para la muestra de 480 min. Además el análisis químico de los precursores sintetizados indica que las relaciones molares P/Al son de 1.4 para ambas muestras.

Los espectros de IR de ambas muestras, análogos a los de las muestras anteriores (FMA10A-D), se presentan en la **figura 4.21**.

La interpretación cualitativa, así como el análisis de la zona de 1300 a 800 cm⁻¹, vuelve a mostrar que, también en este caso, ambas muestras presentan las mismas unidades estructurales con independencia del tiempo de envejecimiento empleado en la síntesis.

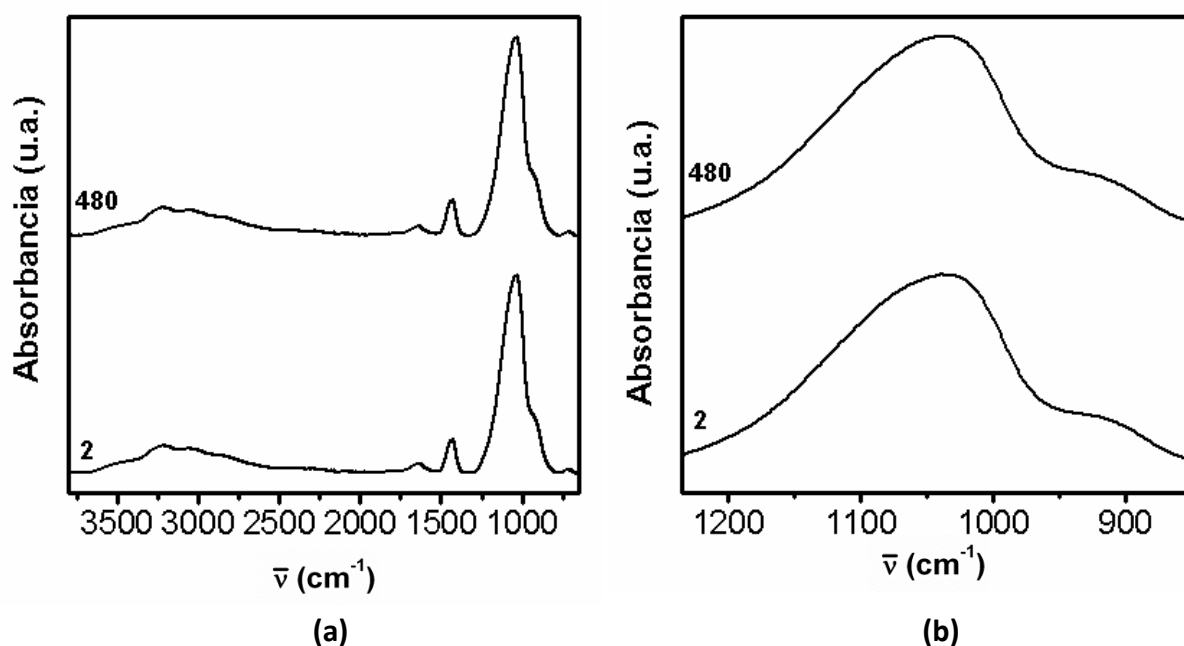


Figura 4.21. (a) Espectros de IR de los fosfatos FMA1A sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. (b) Ampliación de la banda situada entre 1250 y 850 cm⁻¹.

Los espectros de RMN de ³¹P obtenidos mediante polarización cruzada de las muestras FMA1A envejecidas durante 2 y 480 min (**Fig. 4.22a**) muestran cómo, al igual que en el caso de las muestras FMA10A-D, aparece una señal ancha centrada alrededor

de -13 ppm. Al aumentar el tiempo de envejecimiento se observa también el hombro asociado al fosfato ácido, a un desplazamiento químico de -18.5 ppm, que no aparece en el espectro con irradiación directa (no mostrado).

Los espectros de ^{27}Al vuelven a mostrar las señales correspondientes a los Al^{3+} ocupando posiciones tetraédrica, pentaédrica y octaédrica, a desplazamientos de 44, 13 y -12 ppm respectivamente.

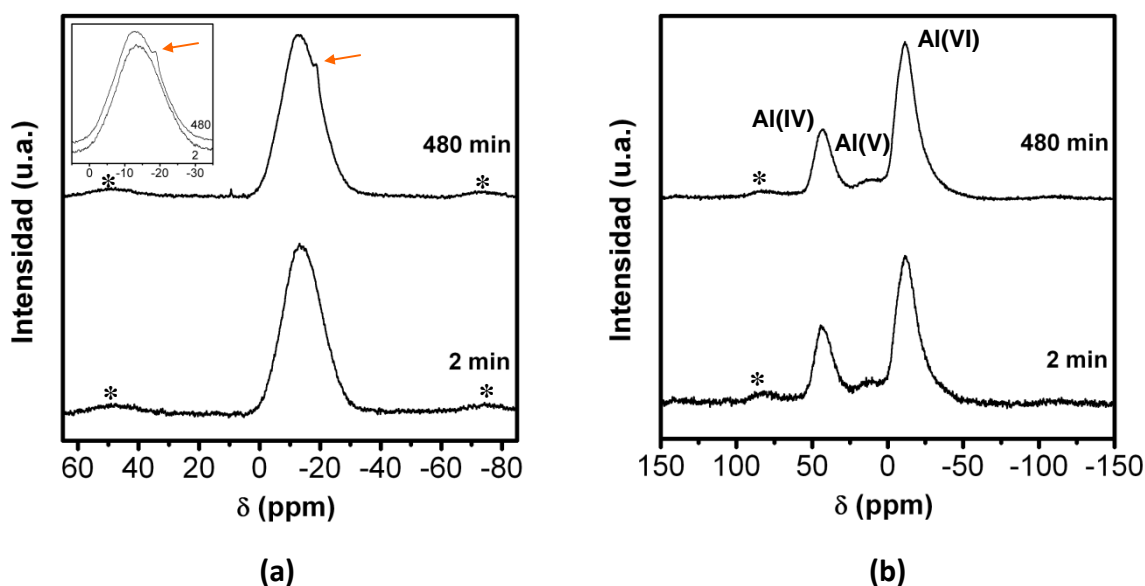


Figura 4.22. Espectros de RMN de CP-MAS de ^{31}P (a) y MAS de ^{27}Al (b) de las muestras FMA1A sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

El análisis morfológico de los polvos sintetizados (**Fig. 4.23**) muestra cómo, en ambos casos, están formados por nanopartículas aglomeradas, las cuales a su vez se encuentran formando agregados de nanopartículas más pequeñas, de tamaños inferiores a 20 nm. Además, los valores de superficie específica, que en los dos casos son iguales (23 m^2/g), parecen indicar que no existe un crecimiento de las nanopartículas al aumentar el tiempo de envejecimiento.

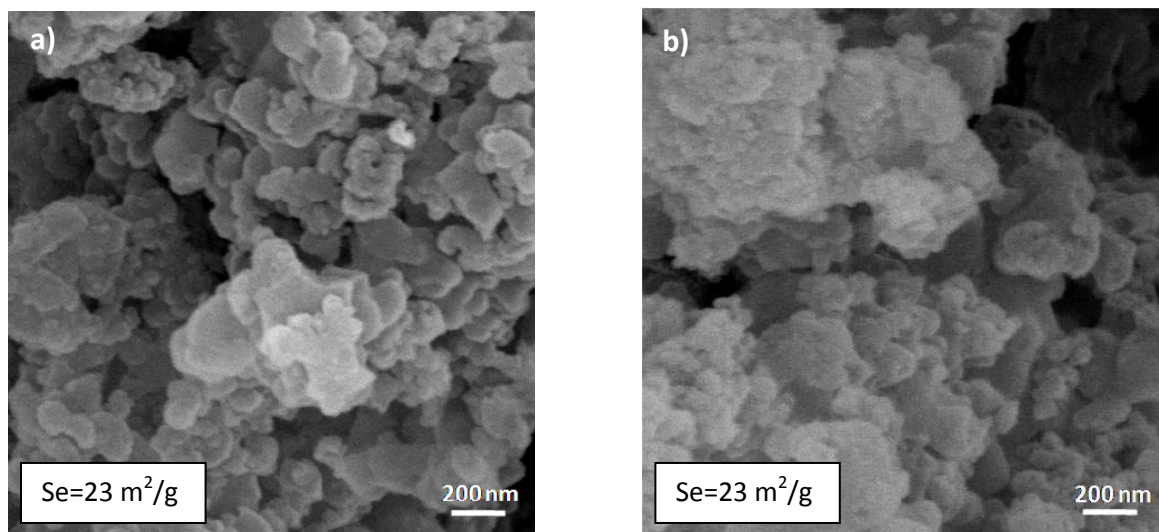


Figura 4.23. Micrografías de MEB y valores de S_e de los fosfatos FMA1A sintetizados a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b).

Al igual que ocurriese en las muestras sintetizadas en condiciones diluidas (FMA10A-D), en las cuales los fosfatos presentaban características muy similares independientemente del tiempo de envejecimiento, en el caso de emplear NH_4OH concentrado se produce un efecto similar.

Tal y como se vio en la muestra de referencia, el tiempo de envejecimiento producía una mayor presencia de aniones fosfato, evidenciada mediante el análisis químico, además de aumentar el carácter ácido del fosfato.

El hecho de emplear una disolución más concentrada de agente precipitante provoca que los pH locales alcanzados durante la precipitación sean más altos, dificultando que aumente la acidez del fosfato formado incluso a elevados tiempos de envejecimiento.

4.2.4. Influencia de la temperatura de reacción en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-T.

En el caso de esta síntesis, el parámetro que se ha variado con respecto a las condiciones de la muestra de referencia ha sido la temperatura de reacción. Mientras que en la muestra de referencia la síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente, en este caso el medio de reacción se calentó a temperaturas relativamente bajas (60-70 °C) tanto durante la precipitación como durante el posterior envejecimiento.

En la **figura 4.24** se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas y envejecidas durante 2 y 480 min y los de ambas calcinadas a 600 y 900 °C. El fosfato sintetizado con tiempo de envejecimiento 2 min es amorfo mientras que el de tiempo 480 min es cristalino. Si comparamos el difractograma de esta última muestra con el de la análoga de la síntesis de referencia mostrado en la **figura 4.12** se puede ver cómo, en este caso, la cristalinidad de la muestra es mayor. Las intensidades de los picos se asemejan más al patrón de difracción de la francoanellita y además apenas se diferencia la banda amorfa en el fondo del difractograma. Como se ha comentado, tanto la taranakita como la francoanellita presentan un pico de difracción a valores de 6° (2 θ), correspondiente al plano (006) que proviene del apilamiento de placas hexagonales. En el caso de esta muestra, sintetizada a largos tiempos de envejecimiento y con temperatura, sí se observa un pequeño pico a este valor de 2 θ que indica que, en principio, esta estructura está más desarrollada que en el caso de la síntesis a temperatura ambiente y que se asemeja más a la de la fase francoanellita. A 600 °C ambas muestras son amorfas, a pesar de que en el caso de la muestra envejecida durante 480 min se empieza a observar el pico de cristalización del ortofosfato, lo que implicaría que la cristalización se adelanta un poco en temperatura al aumentar el tiempo de envejecimiento. En ambos casos se observa el desplazamiento de la banda hacia menores ángulos, siguiendo la misma tendencia que en el resto de las composiciones descritas hasta el momento. A 900°C los dos difractogramas vuelven a corresponder a la mezcla de las fases orto- y meta- del fosfato. El análisis químico, indica que la relación molar P/Al es de 1.5 para la muestra de tiempo 2 min y que esta relación aumenta hasta 1.6 para la muestra de 480 min al igual que ocurriese para la muestra FMA10A en la cual también se formaba la

francoanellita. En este caso, el análisis de las áreas de los picos de difracción centrados a 20 y 21° (2θ) no se corresponde con la tendencia esperada, ya que la relación de fases O/M pasa de 1.5 a 1.8 al aumentar el tiempo de envejecimiento lo que implica que a mayores tiempos se vea favorecida la cristalización del ortofosfato a pesar de que la relación P/Al sea mayor. A pesar de las contradicciones encontradas en los resultados de análisis químico y de los picos de DRX, debido a la similitud de resultados para ambas muestras y teniendo en cuenta el error inherente al procesamiento, en este caso tampoco se pueden considerar aspectos concluyentes.

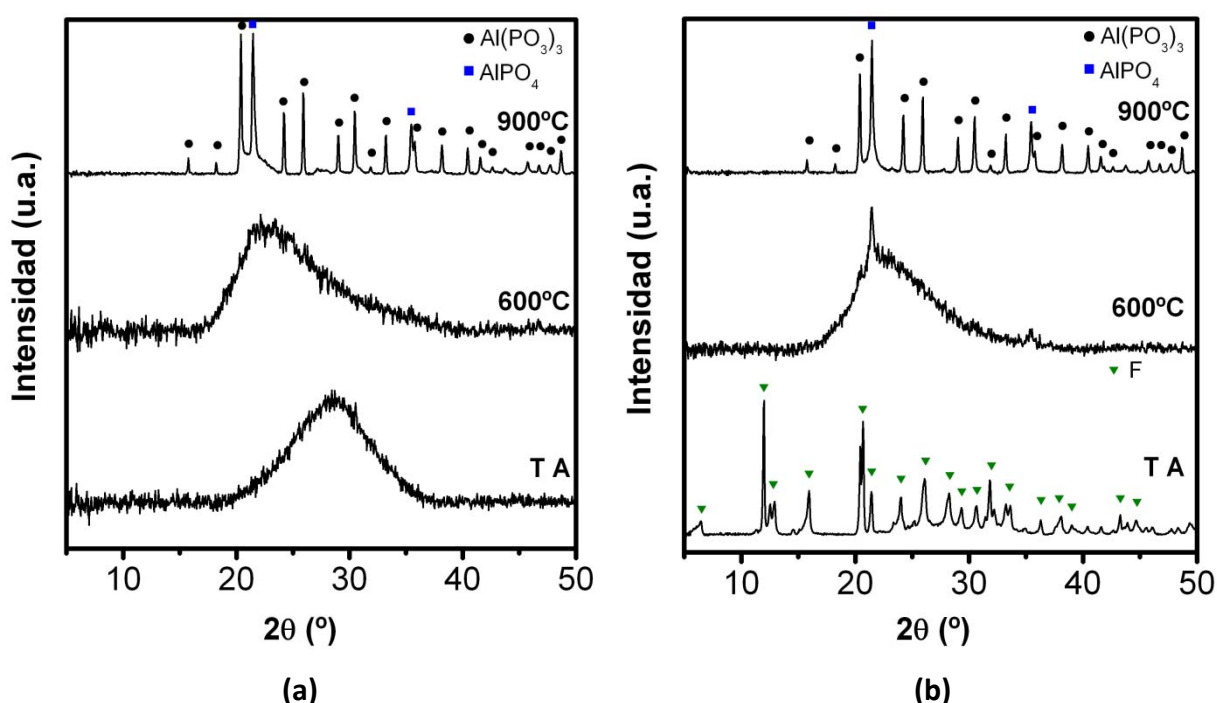


Figura 4.24. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA10A-T obtenidas directamente de la síntesis y de las muestras calcinadas a 600 y 900°C. (a) Muestra envejecida durante 2 min. (b) Muestra envejecida durante 480 min.(F:Francoanellita)

Los espectros de IR de las dos muestras se presentan en la **figura 4.25a** y la ampliación de las bandas que aparecen en la zona de tensión del grupo fosfato en la **figura 4.25b**. Se vuelve a observar un espectro no resuelto para el caso de la muestra amorfa, en el cual las bandas corresponden a las características de los modos de vibración de tensión y de deformación de los enlaces del agua, del amonio y de los grupos fosfato.

Para la muestra con estructura francoanellita, debido a la mayor cristalinidad, se observan bandas resueltas en la zona de los grupos fosfato que coinciden con las encontradas en la muestra de referencia (FMA10A).

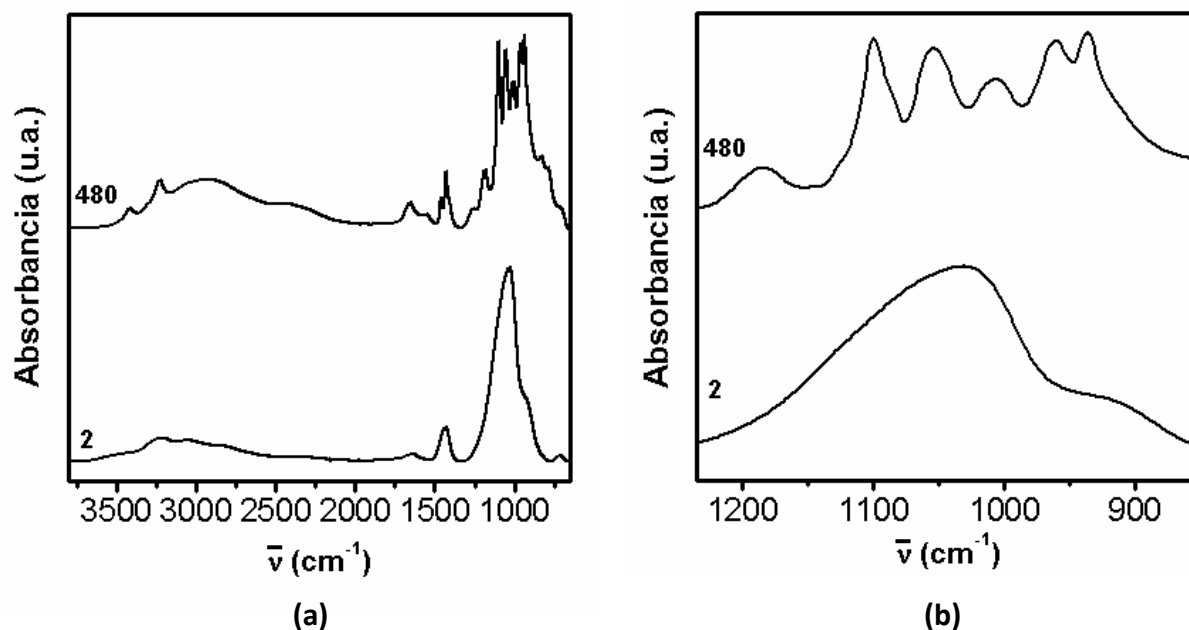


Figura 4.25. (a) Espectros de IR de los fosfatos FMA10A-T sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. (b) Ampliación de la banda situada entre 1250 y 850 cm^{-1} .

En la **figura 4.26** se presentan los espectros de RMN obtenidos mediante irradiación directa (MAS) y polarización cruzada (CP-MAS) de las muestras FMA10A-T sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min.

El espectro correspondiente a la muestra envejecida durante 2 min (**Fig. 4.26a (MAS)**) presenta una señal ancha centrada a -15 ppm. El espectro CP-MAS presenta también una señal ancha, con una relación intensidad/ruido mayor que en el caso del espectro MAS pero debido a este carácter amorfo, no se puede concluir si existen grupos ácido o no en la muestra incluidos en esta banda. Lo que sí se observa es un pequeño pico centrado en 1 ppm que sí se atribuye a fósforos unidos a grupos hidroxilo, aunque en pequeña proporción.

Por el contrario, en el caso de la muestra sintetizada a tiempo de envejecimiento de 480 min (**Fig. 4.26b**), el espectro presenta señales más individualizadas debido a que en este caso el grado de cristalinidad es mayor. El espectro CP-MAS presenta señales más estrechas y de mayor intensidad que reflejan el carácter ácido del fosfato. Las cuatro señales, detalladas en el espectro superior, se encuentran centradas en 9.5, 5.4, -11.1 y -18.8 ppm y se atribuyen al fosfato con estructura tipo taranakita^[4,11]. Las señales centradas en 9.5 y 5.4 experimentan un importante aumento de intensidad con respecto al espectro MAS que indica que estos átomos de fósforo se encuentran enlazados a grupos -OH. Tal y como se detalló anteriormente, la taranakita presenta aniones HPO_4^{2-} que justifican la presencia de estas señales. El hecho de que existan dos señales que se asocian a este grupo se atribuye a que tal y como se ha visto, el fosfato sintetizado no presenta una estructura tipo taranakita perfectamente cristalina y es razonable que existan fósforos unidos a grupos hidroxilo en diferentes entornos químicos. Observando el espectro obtenido mediante irradiación directa (MAS) se observa cómo las señales situadas por encima de cero ppm aparecen muy solapadas. La señal situada a -18.8 ppm corresponde a los grupos PO_4^{3-} sin protonar como se deriva del hecho de que no se produzca aumento de intensidad en el espectro obtenido mediante polarización cruzada.

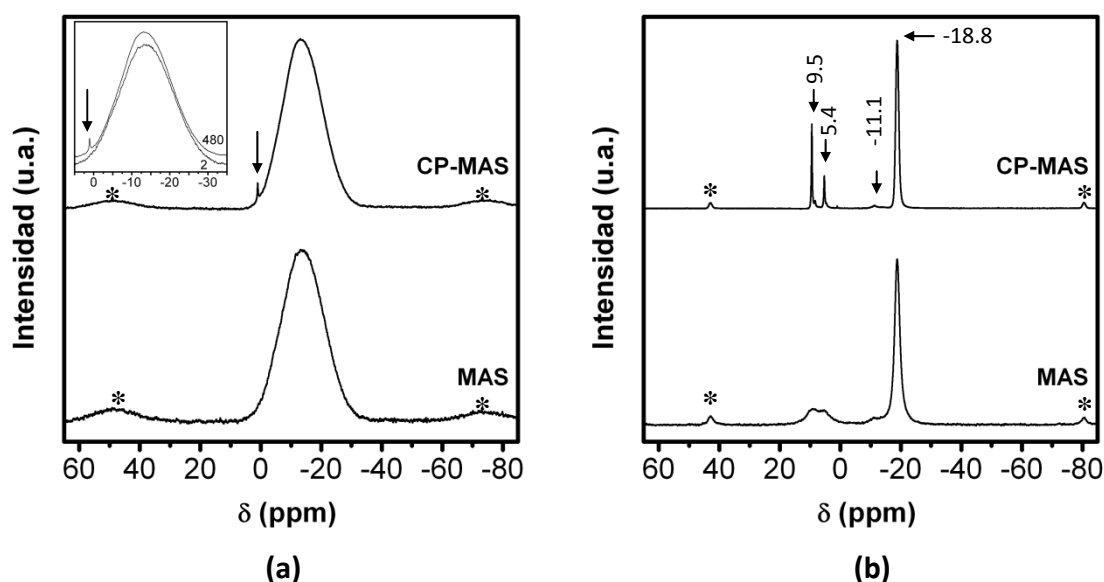


Figura 4.26. Espectros de RMN de ^{31}P con irradiación directa (MAS) y polarización cruzada (CP-MAS) de la muestra FMA10AT sintetizada a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b). Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

El espectro de RMN de ^{27}Al (**Fig. 4.27**) correspondiente a la muestra de tiempo de envejecimiento de 2 min muestra las señales de los aluminios en entornos tetraédricos, pentaédricos y octaédricos, centradas en 43, 11 y -13 ppm, observadas ya para las muestras de carácter amorfo que se han descrito anteriormente. En el caso de la muestra envejecida durante 480 únicamente se observan 3 señales solapadas centradas alrededor de -10 ppm correspondientes a Al^{3+} ocupando posiciones octaédricas.

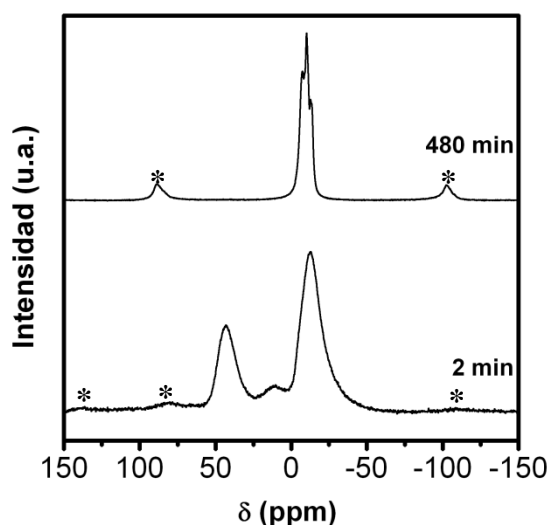


Figura 4.27. Espectros de RMN de ^{27}Al de la muestra FMA10AT sintetizada a tiempos de envejecimiento 2 y 480 min (b). Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un*.

Las micrografías y valores de superficie específica de las dos muestras se presentan en la **figura 4.28**. A diferencia de los casos anteriores, en los cuales la síntesis a bajos tiempos de envejecimiento provocaba la formación de partículas de dimensiones nanométricas, el aumento de la temperatura de reacción produce un aumento del tamaño de partícula. Como se observa en la **figura 4.28a**, correspondiente a la muestra envejecida durante 2 min, la distribución de tamaños es bastante heterogénea. Además, presenta un valor de superficie específica bajo, de $9 \text{ m}^2/\text{g}$, en comparación con los que presentan las muestras sintetizadas a temperatura ambiente y a bajos tiempos de envejecimiento estudiadas hasta el momento, las cuales presentaban valores de 18, 23 y

16 m²/g . Aunque sí se observan partículas con diámetros menores de 100 nm, la tendencia general es la de partículas con diámetros variables superiores a los 200 nm.

La micrografía correspondiente al precipitado envejecido durante 480 min (**Fig. 4.28b**) muestra partículas laminares de morfología hexagonal, perfectamente formadas, con tamaños de 1 a 3 μm. El espesor de las láminas también es variable como se señala en la imagen. En este caso, debido al gran tamaño de partícula, el valor de superficie específica disminuye hasta 4 m²/g.

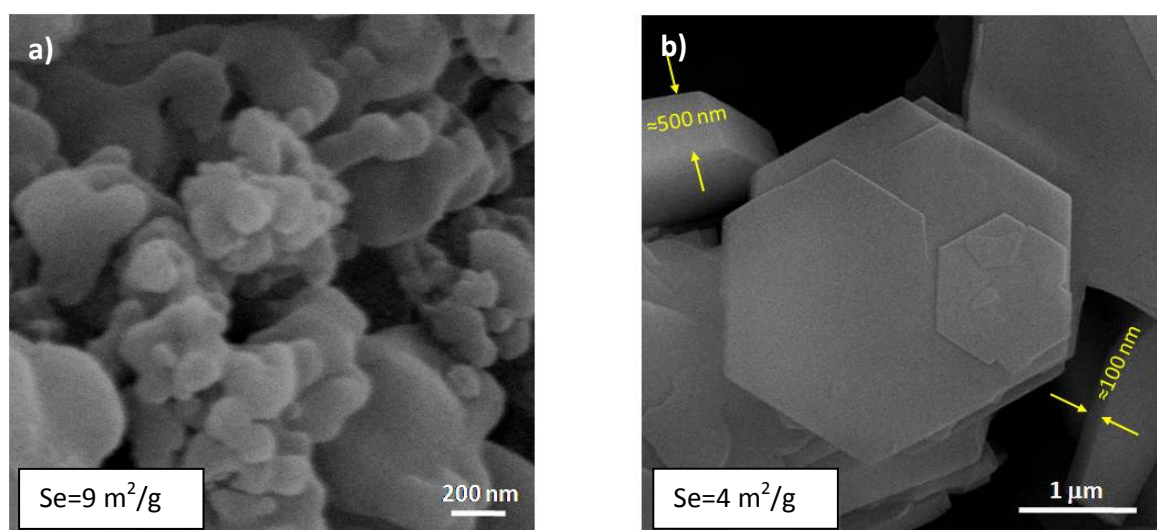


Figura 4.28. Micrografías de MEB y valores de S_e de los fosfatos FMA10AT sintetizados a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b).

El aumento en la cristalinidad detectado, al aumentar la temperatura de reacción a largos tiempos de envejecimiento, observado mediante DRX favorece la formación de láminas hexagonales de de gran tamaño, si se comparan con las partículas obtenidas en la muestra de referencia las cuales, a pesar de presentar tamaños relativamente altos, no superaban la micra. Por otro lado, en las muestras sintetizadas con temperatura, a largos tiempos de envejecimiento, se forman fosfatos que únicamente presentan iones Al³⁺ unidos octaédricamente. Estos fosfatos se síntesis tienen un carácter más ácido que los de la muestra de referencia, como se deriva del hecho de que no se observen Al³⁺ en entornos tetraédricos, propios del ortofosfato, el cual es más básico.

4.2.5. Influencia del pH de reacción en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-pH3.

Con el fin de estudiar cómo afecta el pH de reacción a la precipitación del fosfato ácido de aluminio dentro del rango de pH de predominio de la especie H_2PO_4^- (2.3-7.2), se realizó la síntesis análoga a la de referencia fijando el pH de reacción en 3.

En la **figura 4.29** se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras sintetizadas a pH 3 a todos los tiempos de envejecimiento estudiados.

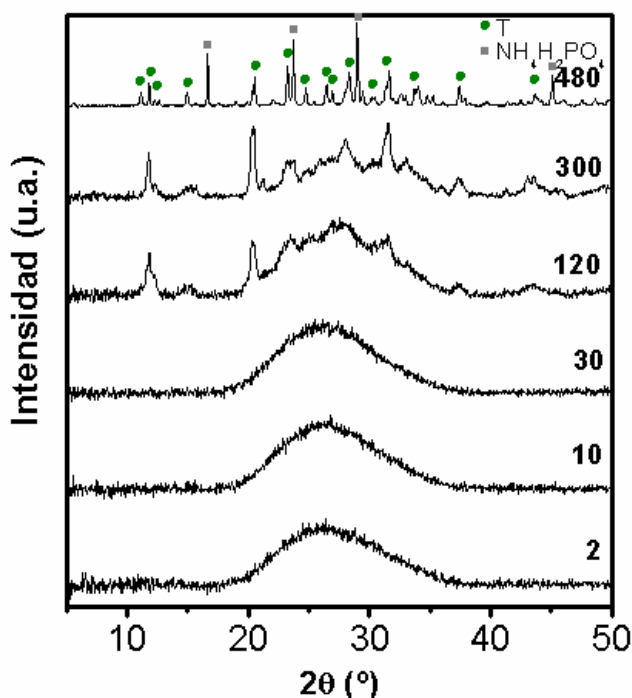


Figura 4.29. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA10A-pH3 envejecida a tiempos 2, 10, 30, 120, 300 y 480 min (T:Taranakita).

Los polvos obtenidos a bajos tiempos de envejecimiento son amorfos y a partir de 120 min empiezan a cristalizar. Los picos de difracción que aparecen indican la formación del fosfato mixto de aluminio y amonio con estructura de tipo taranakita. Al seguir aumentando el tiempo de envejecimiento se produce un aumento de la cristalinidad de la muestra. A tiempos de 480 min, el fosfato es más cristalino y adicionalmente se forma un

fosfato monobásico de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) de elevada cristalinidad. A pesar de que la cristalinidad de la fase de tipo taranakita aumenta, no se observa el pico correspondiente al plano (006) característico de estas partículas laminares, lo que indica que, al igual que en el caso de la muestra de referencia, el fosfato mixto obtenido solamente sería un precursor de esta fase cristalina.

El ion amonio es la forma ácida del par $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ y a medida que disminuye el pH, la proporción de la especie protonada aumenta con respecto a la especie sin protonar, según el diagrama ácido-base^[33]. Según esto, al aumentar la concentración de especies ácidas se favorecería la formación de los fosfatos de amonio sin disociar por disminución de su producto de solubilidad.

La evolución térmica los fosfatos sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min, muestra diferencias con respecto a lo visto para las composiciones comentadas anteriormente (**Fig. 4.30**). A 600°C el fosfato de tiempo 2 min ya es cristalino. Además, la fase que predomina es la forma orto- que se sigue manteniendo como forma predominante a 900°C con respecto a la formación de la fase meta-. En el caso del fosfato mixto con estructura tipo taranakita formado a tiempos de envejecimiento de 480 min, pasa por un estadio de elevada cristalinidad a 600 °C, en comparación con los casos anteriores, que comprende una mezcla de dos fases de metafosfato de aluminio (una cúbica y otra monoclinica), acompañadas de el ortofosfato de aluminio. Finalmente, a temperaturas de 900 °C se vuelve a obtener la combinación de las fases cristalinas orto- y meta-. En este caso, la proporción de fase meta- con respecto a la orto- es mucho mayor que en el caso de la muestra sintetizada a tiempo 2 min.

El análisis de los picos situados a 20 y 21° muestra que la proporción de picos O/M pasa de ser de 8.6 en el caso de la muestra de bajo tiempo a ser de solamente 0.5, produciéndose por tanto una completa inversión en las proporciones de las fases al aumentar el tiempo de envejecimiento al trabajar a pH 3. El análisis químico realizado a ambas muestras revela que la relación molar P/Al es de 1.4 para el fosfato envejecido solamente durante 2 min y de 2.4 en la muestra envejecida durante 480 min. Este resultado vuelve a concordar con el hecho de que al aumentar el tiempo de

envejecimiento aumente la relación P/Al y, de este modo, aumente la proporción de la fase $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ con respecto a la fase AlPO_4 en el producto calcinado a 900 °C.

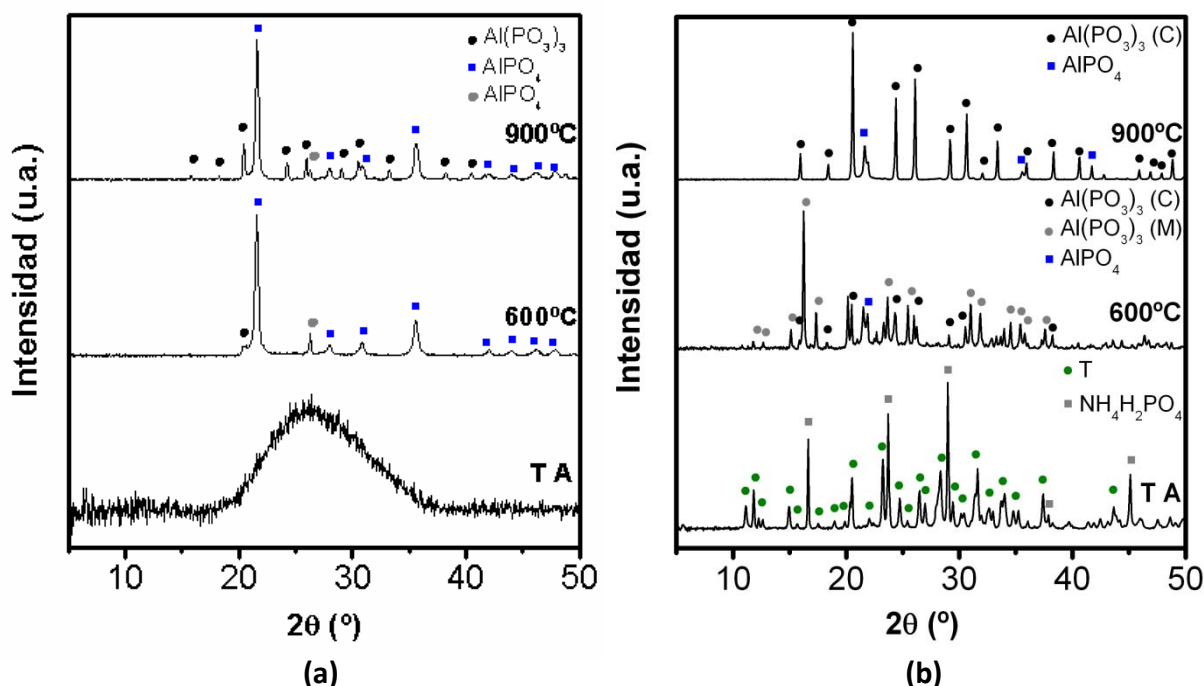


Figura 4.30. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra FMA10A-pH3 obtenida directamente de la síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calcinadas a 600 y 900 °C. (a) Muestra envejecida durante 2 min. (b) Muestra envejecida durante 480 min. (T: Taranakita)

Cabe resaltar que la relación P/Al es la mayor obtenida hasta el momento. La relación que se encontró para la muestra de referencia FMA10A-480 fue de 1.8 y al bajar hasta un pH de 3 la cantidad de fósforo en la muestra aumenta hasta dar la relación molar 2.4. Según el diagrama de equilibrio del ácido ortofosfórico ya comentado, al disminuir el pH disminuye por tanto la concentración de especies de fosfato más básicas (o con menor grado de protonación). Por lo tanto es razonable que al disminuir el pH aumente la cantidad de fósforo con respecto a aluminio, lo que indica que el fosfato formado tiene un carácter ácido más marcado.

El espectro de IR de la **figura 4.31a** correspondiente a la muestra de 2 min vuelve a mostrar las bandas características ya comentadas. Por otro lado, en el caso de la mezcla

de fosfato mixto y fosfato amónico (**Fig. 4.31b**), el espectro es más complejo que en los casos de las muestras de los fosfatos mixtos formados en la muestras de referencia y en la de la síntesis con temperatura en las que se formaba la francoanellita. Debido a que en este caso la taranakita viene acompañada de fosfato amónico, tanto las bandas de la zona de las tensiones OH y NH ($3400-2800\text{ cm}^{-1}$) como la zona que corresponde a las vibraciones del grupo fosfato ($1330-670\text{ cm}^{-1}$) presentan mayores intensidades. En este caso se vuelve a observar el aumento de intensidad de la banda centrada en 2500 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\nu(\text{OH})$ del fosfato ácido^[5], ya comentado en el caso de la muestra de referencia. Además, en el caso de esta zona comprendida entre 1250 y 750 cm^{-1} , el espectro parece estar formado por más bandas que en el caso de las muestras que presentaban el fosfato similar a la francoanellita. Las diferencias principales encontradas en este rango ocurren en la zona de menores números de onda, que se atribuyen a los modos de vibración del grupo fosfato del $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ^[34,35].

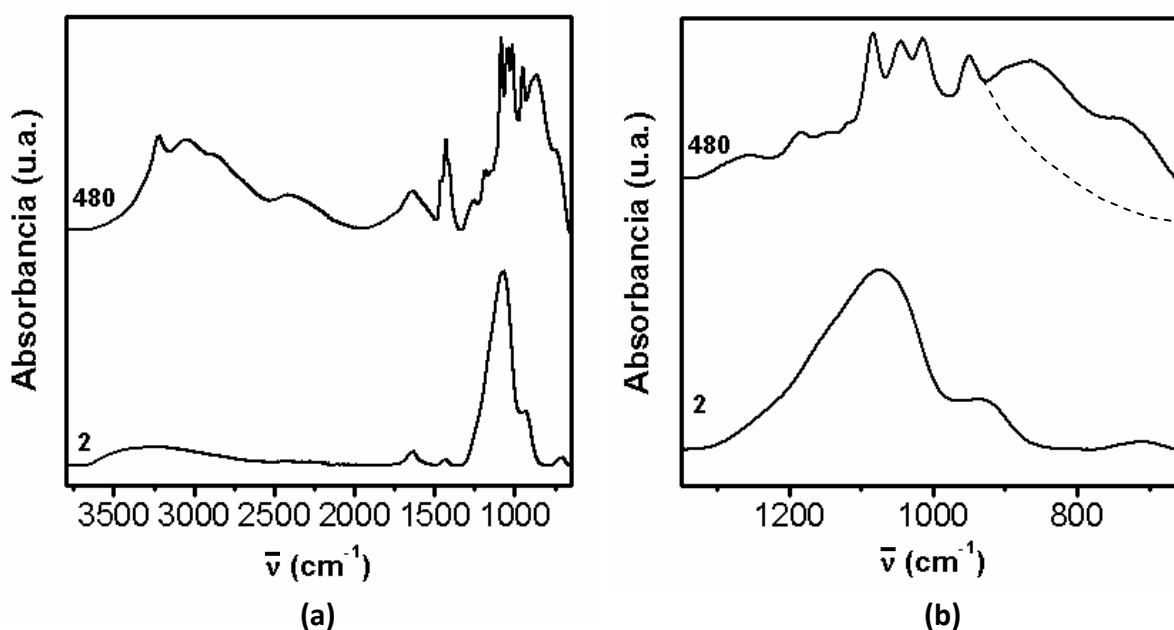


Figura 4.31. (a) Espectros de IR de los fosfatos FMA10A-pH3 sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. (b) Ampliación de la banda situada entre 1330 y 670 cm^{-1} (la línea discontinua correspondería con el final del espectro observado en la muestra FMA10A).

Los espectros de RMN en estado sólido de ^{31}P MAS y CP-MAS de los fosfatos envejecidos durante 2 y 480 min se presentan en la **figura 4.32**. Los espectros correspondientes a la muestra de 2 min (**Fig. 4.32a**) presentan una banda centrada en torno a -20 ppm. El espectro obtenido mediante polarización cruzada sí parece contener varias bandas diferentes, como se deriva de la gran asimetría que presenta la banda total. Además, se observa cómo la asimetría encontrada en el espectro MAS en torno a -3 ppm aparece individualizada en el espectro CP-MAS.

En el caso del fosfato envejecido durante 480 min (**Fig. 32b**), el espectro MAS presenta 5 señales a desplazamientos químicos de 5.4, 1.1, -7.2, -11.0 y -18.5 ppm. El aumento en las intensidades de las señales correspondientes a 5.4, 1.1 y -18.5 ppm indica que estos P se encuentran enlazados a grupos OH-. Cabe destacar el importante aumento que se produce en la señal centrada en 1.1 ppm. Esta señal se atribuye al fosfato amónico observado mediante DRX^[36,37].

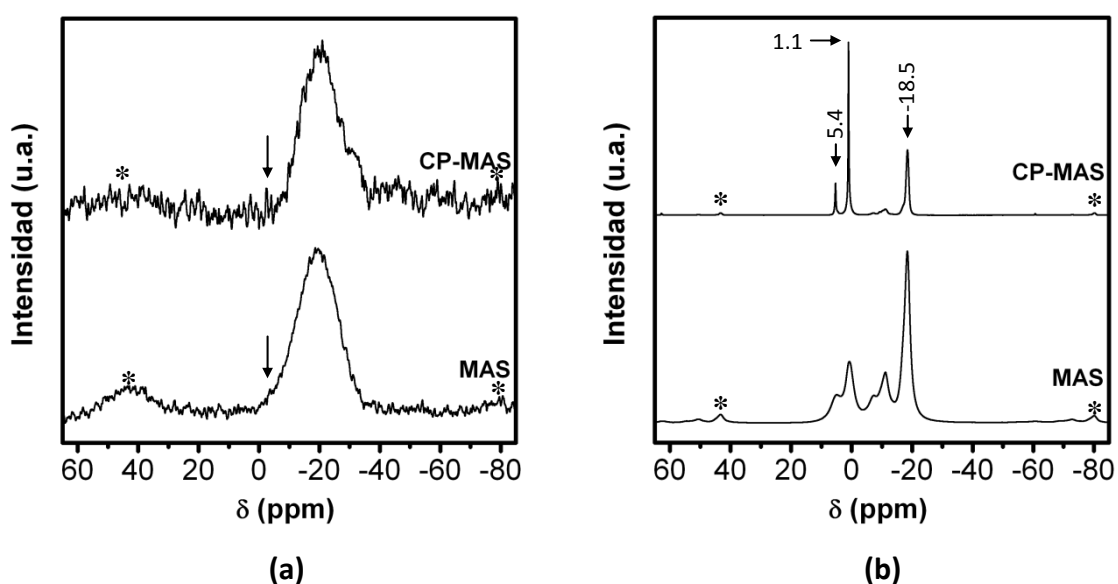


Figura 4.32. Espectros de RMN de ^{31}P con irradiación directa (MAS) y polarización cruzada (CP-MAS) de la muestra FMA10A-pH3 sintetizada a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b). Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

Mientras que la señal ancha correspondiente al fosfato sintetizado a pH 3 y bajo tiempo de envejecimiento se encuentra centrada a -20 ppm, en el caso de la muestra referencia (FMA10A), sintetizada con el mismo tiempo de envejecimiento, esta banda aparece a -15 ppm, tal y como se mostró en la figura 4.5. Este desplazamiento hacia mayores campos se atribuye al diferente grado de protonación del anión fosfato^[16,38].

En la **figura 4.33** se presentan los espectros de RMN de ^{27}Al de ambos fosfatos sintetizados a pH 3. En el caso de la muestra sintetizada a bajos tiempos de envejecimiento se observan las señales que corresponden a Al^{3+} coordinados tetraédrica, pentaédrica y octaédricamente, a desplazamientos químicos de 40.0, 9.6 y -13.7 ppm respectivamente. Estas señales ya se han observado y descrito para el resto de fosfatos con bajo grado de cristalinidad. Por otro lado, el espectro del fosfato envejecido durante 480 min presenta dos señales estrechas y solapadas a desplazamientos químicos de -8.8 y -13.9, típicas de coordinaciones del aluminio octaédricas, observadas para los fosfatos con estructuras similares a la francoanellita.

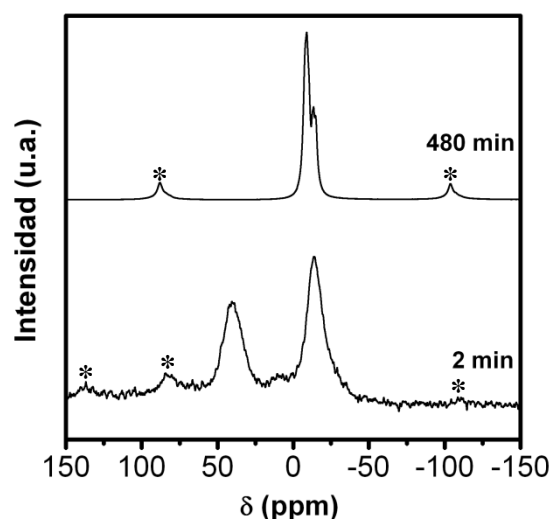


Figura 4.33. Espectros de RMN de ^{27}Al de la muestra FMA10A-pH3 sintetizada a tiempos de envejecimiento 2 y 480 min (b). Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un*.

Mediante MEB se ha observado cómo las partículas del fosfato sintetizado a tiempo de envejecimiento 2 min (**Fig. 4.34a**) presentan una morfología irregular con tamaños variables desde 50 a 300 nm. Además, como se indica en la figura, estas partículas presentan una parte interna porosa. Al aumentar el tiempo de envejecimiento hasta 480 min (**Fig. 4.34b**), las partículas crecen y comienzan a formar una estructura más ordenada. En este caso se observa como comienzan a tener una geometría hexagonal, propia de los fosfatos mixtos que hemos comentado anteriormente. A diferencia de la muestra sintetizada con temperatura (FMA10A-T), en la cual se formaban partículas perfectamente hexagonales de tamaños superiores a la micra, en este caso los tamaños son mucho menores y la morfología hexagonal se encuentra en plena fase de formación. Los valores de superficie específica que se adjuntan a ambas micrografías, de 7 y 2 m²/g para las muestra envejecidas durante 2 y 480 min respectivamente, corroboran otra vez estas diferencias. La muestra sintetizada a bajos tiempos, que es amorfa, presenta un valor de superficie específica superior con respecto a la muestra con estructura taranakita y mayor tamaño de partícula (FMA10AT).

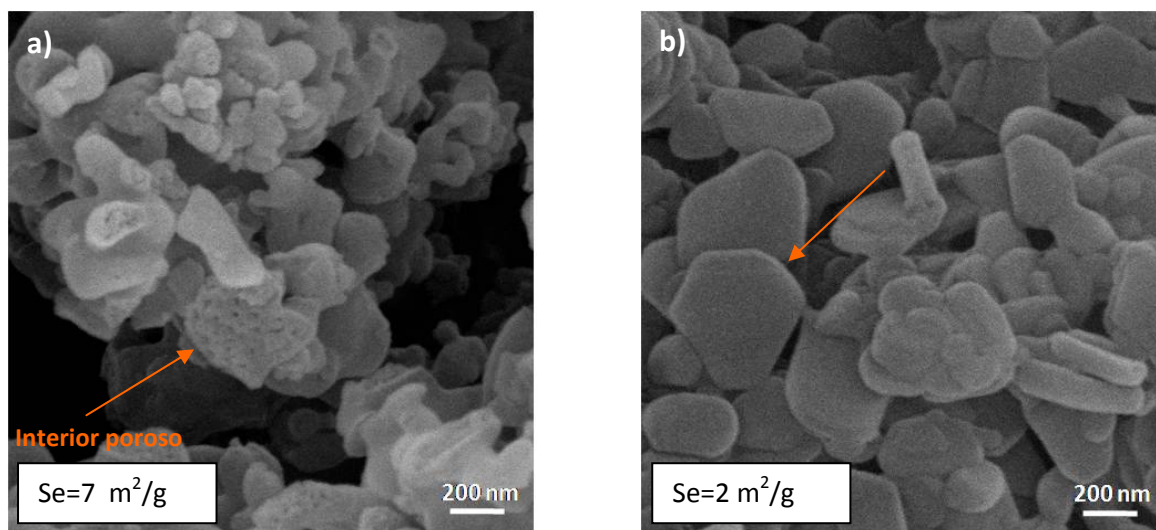


Figura 4.34. Micrografías de MEB y valores de S_e de los fosfatos FMA10A-pH3 sintetizados a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b).

4.2.6. Influencia del pH de reacción en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10A-pH6.

Con el fin de completar el estudio de la influencia del pH en la precipitación del fosfato monobásico de aluminio, se llevó a cabo una síntesis análoga a la del fosfato de referencia fijando, en este caso, un pH de trabajo de 6.

Los difractogramas de las muestras sintetizadas bajo estas condiciones de pH a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min (**Fig. 4.35**) revelan que independientemente del tiempo, ambos precipitados son amorfos. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación, se empieza a producir la cristalización parcial del fosfato como se observa en los difractogramas realizados a las muestras tratadas a 600 °C. A 900 °C, las dos muestras están bien cristalizadas, produciendo la misma mezcla de fases que en los casos anteriores, las fases orto- y meta-. Además, independientemente del tiempo de reacción la fase mayoritaria es la orto- frente a la meta- como se puede observar de manera clara en ambos difractograma.

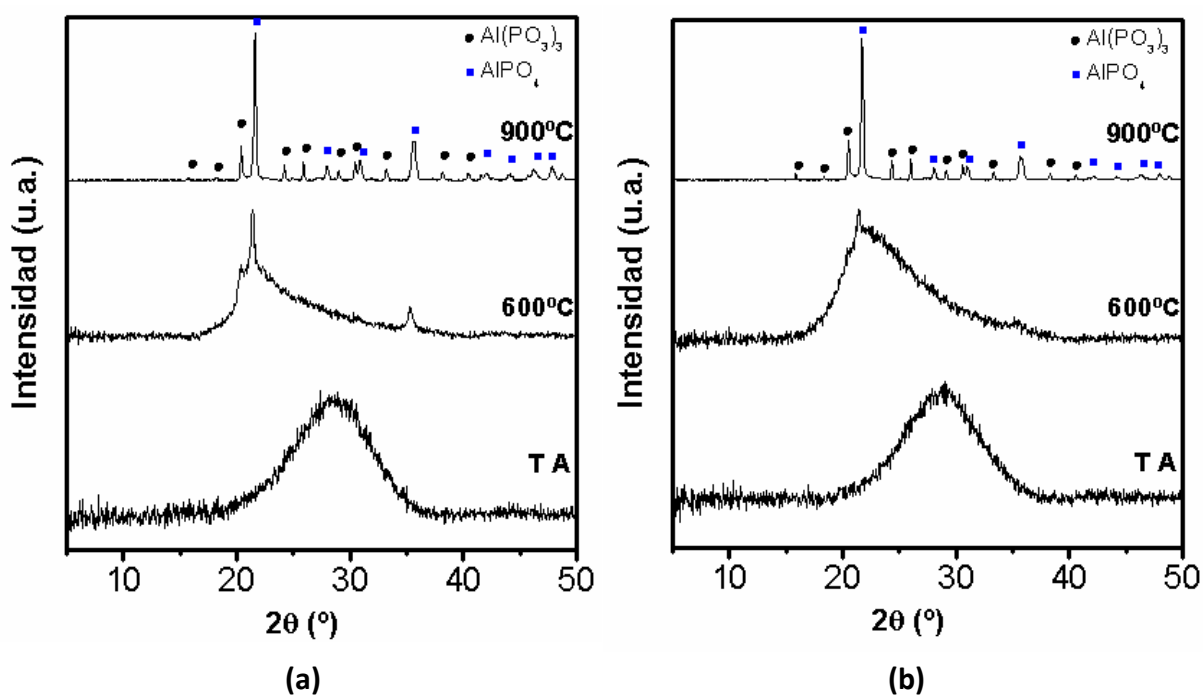


Figura 4.35. Difractogramas de rayos X correspondientes a la muestras FMA10A-pH6 obtenidas directamente de la síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calcinadas a 600 y 900 °C. (a) Muestra envejecida durante 2 min. (b) Muestra envejecida durante 480 min.

Los datos del análisis químico, realizado a ambas muestras, revela que la relación molar P/Al es de 1.3 para los fosfatos envejecidos durante 2 y 480 min. Mediante DRX, ambos fosfatos son muy similares, independientemente del tiempo de envejecimiento.

Al igual que ocurriese con los difractogramas, los espectros de IR son también idénticos, independientemente del tiempo de envejecimiento (**Fig. 4.36**). Las bandas que aparecen corresponden a los modos de vibración del fosfato y del amonio descritos anteriormente para todas las muestras sintetizadas a bajos tiempos de envejecimiento.

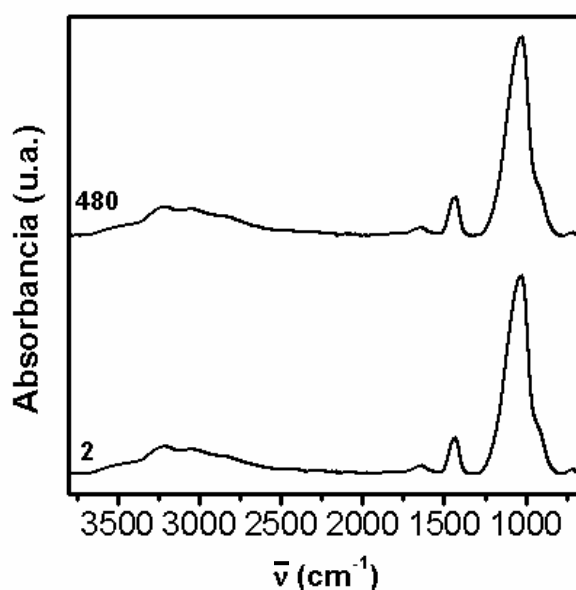


Figura 4.36. Espectros de IR de los fosfatos FMA10A-pH6 sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min.

Mediante la caracterización por RMN tanto de ^{31}P (**Fig. 4.37a**) como de ^{27}Al (**Fig. 4.37b**), tampoco se observan diferencias al aumentar el tiempo de envejecimiento. El espectro de ^{31}P presenta, en ambos casos, una señal ancha centrada en torno a -13 ppm característica del fosfato amorfo. En el caso de los espectros de ^{27}Al se vuelven a observar las señales características de los tres tipos de coordinación del Al^{3+} a desplazamientos químicos de 43.0, 12.0 y -10.6 ppm.

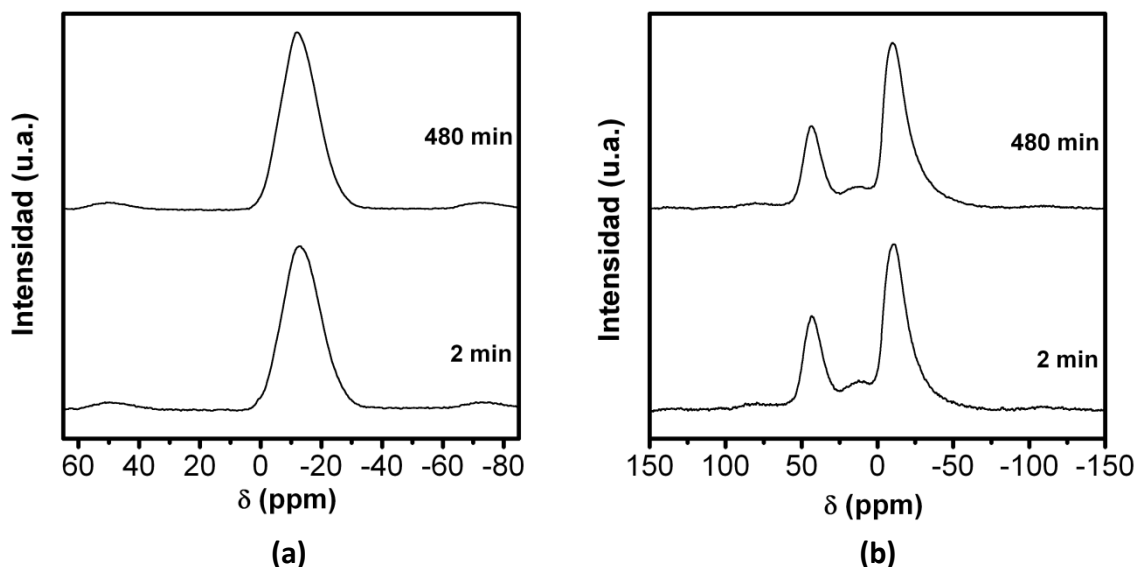


Figura 4.37. Espectros de RMN de CP-MAS de ^{31}P (a) y MAS de ^{27}Al (b) de las muestras FMA10A-pH6 sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

Siguiendo la misma tendencia, las micrografías de ambas muestras presentan partículas de similares características (**Fig. 4.38**). Se trata de partículas de morfología globular y tamaño nanométrico y que, a su vez, parecen estar formadas por nanopartículas primarias de diámetro inferior a 20 nm. Los valores de superficie específica (71 y 96 m²/g) también están de acuerdo con el carácter nanométrico de las dos muestras.

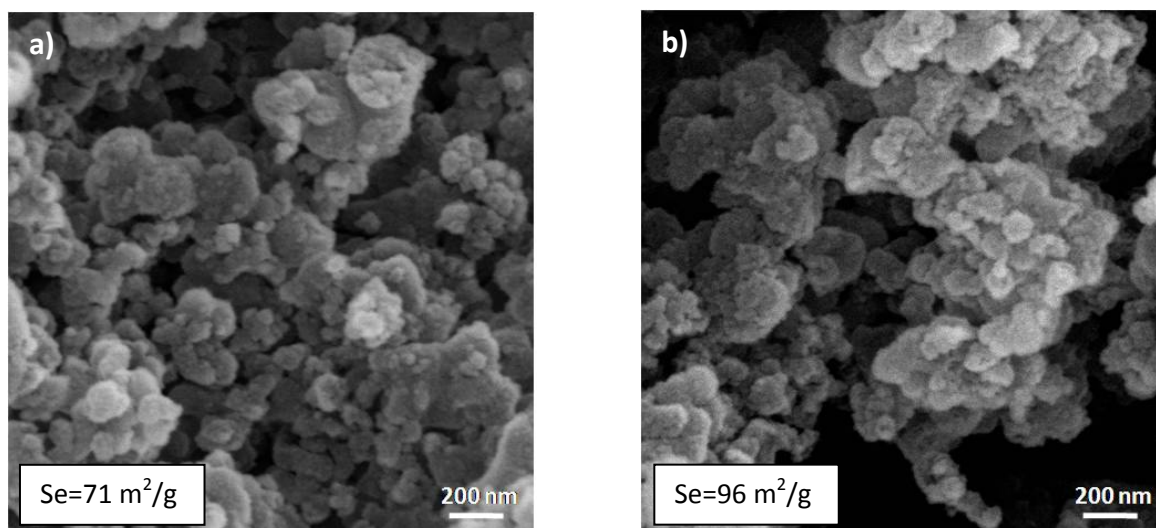


Figura 4.38. Micrografías de MEB y valores de S_e de los fosfatos FMA10A-pH6 sintetizados a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b).

Como se deduce de la caracterización realizada de los fosfatos sintetizados a pH 6, el tiempo de envejecimiento no afecta ni composicional ni morfológicamente al material. A estos valores de pH ambos fosfatos son los que presentan la relación molar P/Al más baja, si se comparan con todos los descritos anteriormente, lo que implica que el fosfato formado es más básico y que, pese a ser amorfo en todos los casos, predomina la formación del ortofosfato (AlPO_4) en las muestras calcinadas a 900 °C.

Adicionalmente, es de resaltar que estas muestras son las que mayor valor de S_e presentan y por tanto menor tamaño de partícula. Esto supondría que al aumentar el carácter básico del precursor de fosfato, que con la temperatura tiende a formar el ortofosfato, se produce una disminución del tamaño de partícula.

Con el fin de establecer cómo afecta el pH de precipitación a la formación del fosfato, en la **figura 4.39** se presenta la comparación de los espectros de IR en la zona de 1350 a 800 cm^{-1} de las muestras sintetizadas a tiempo de envejecimiento 2 min y a pH de 3, 4.8 y 6 (**Fig. 4.39a**). Las tres bandas procedentes de la deconvolución de cada uno de los espectros muestran un desplazamiento de las mismas hacia mayores números de onda a medida que se disminuye el pH de precipitación. En la **figura 4.39b** se recoge cómo evolucionan estos valores en función del pH, observándose una variación lineal con el pH. Las bandas de tensión del enlace P-O centradas a 1119 y 1057 cm^{-1} que aparecen en la muestra sintetizada a pH 3 se desplazan hacia valores de 1072 y 1014 respectivamente en el caso de la síntesis a pH 6.

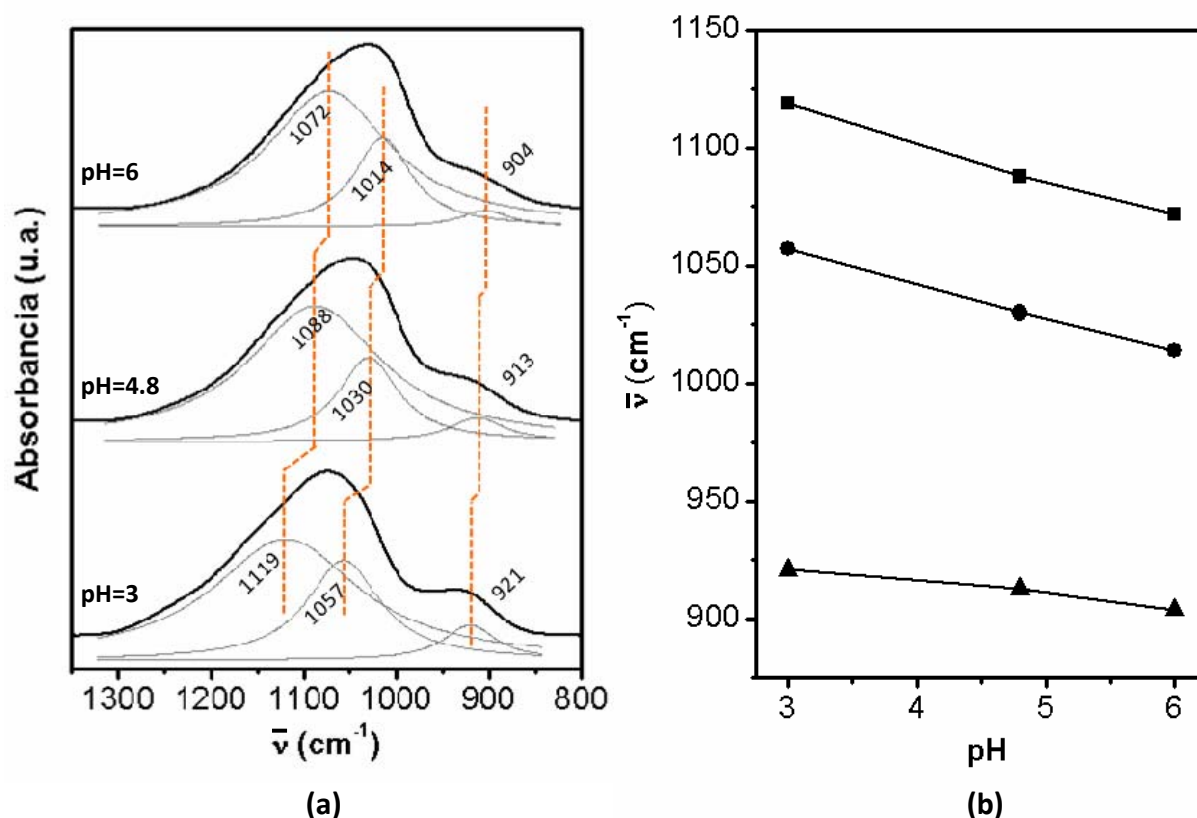


Figura 4.39. (a) Deconvolución de la banda de IR situada entre 1350 y 800 cm^{-1} de los fosfatos sintetizados a pH de 3, 4.8 y 6 a temperatura ambiente y envejecidos durante 2 minutos. (b) Efecto del pH de precipitación en la posición de las bandas de vibración del grupo fosfato.

El desplazamiento de estas bandas está de acuerdo con los resultados de varios estudios de IR de fosfatos enlazados a la superficie de óxido de hierro^[7-9]. En la discusión relativa a la asignación de las bandas de IR para la muestra de referencia (FMA10A, **apartado 4.2.1.**) se presentaron los modos de vibración encontrados en la bibliografía para cada una de las especies de fosfato. Como se puede observar en los datos recogidos (**tabla 4.3**), al aumentar el grado de protonación aumenta el número de onda, lo que implica que aumenta también la fuerza del enlace P-O(H).

Basándose en estos estudios, Burrell y colaboradores^[39,40] han estudiado también el efecto del pH en la formación del fosfato de aluminio mediante precipitación. El análisis de los modos de vibración de disoluciones que contienen las especies PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y H_3PO_4 muestra una significativa disminución de las constantes de fuerza de los enlaces P-O y P-OH al disminuir el grado de protonación. Esto supone que el enlace P-O se debilita al aumentar el pH, lo cual se refleja en los espectros de IR mediante el desplazamiento de las bandas de tensión $\nu(\text{P-O})$ hacia menores energías. Basándose en esta hipótesis, Burrell y colaboradores realizaron una simulación mediante el programa MOPAC (semi-empirical molecular orbital package) con el fin de calcular la estructura, determinar las constantes de fuerza y predecir el espectro vibracional de las especies PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y H_3PO_4 ^[39].

La constante de fuerza de un enlace químico es una medida de la fortaleza de dicho enlace. A medida que el grado de protonación aumentan también las constantes de fuerza de los enlaces P-O y P=O, indicando que estos enlaces son más fuertes. La relación de las constantes de fuerza para las diferentes especies de fosfato calculadas por Burrell se presentan en la **figura 4.40**^[39].

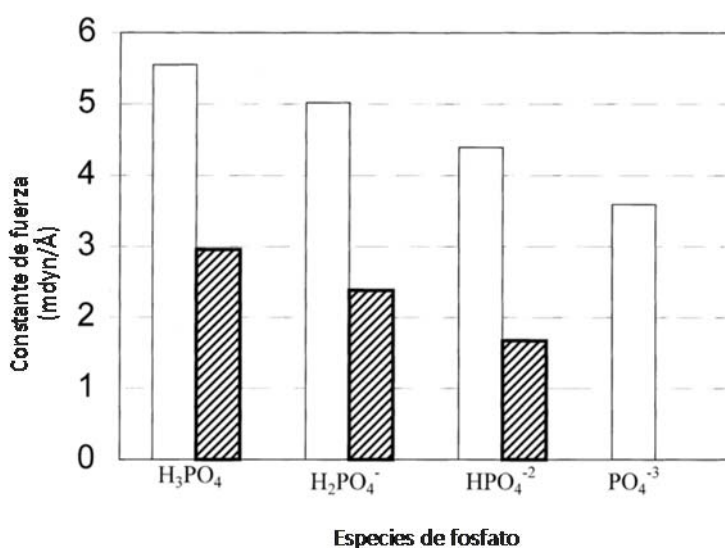


Figura 4.40. Constantes de fuerza calculadas para los enlaces P-O (izquierda) y P-OH (derecha) para las especies H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} [39].

Como se ha recogido en la **figura 4.39b**, al disminuir el pH de síntesis aumenta el número de onda al cual aparece cada una de las bandas, lo que supone que aumenta la fortaleza de enlace. Este hecho revela que al disminuir el pH de síntesis aumenta el carácter ácido del fosfato y que, por tanto, la proporción de especies monobásicas de fosfato debe hacerlo también dentro del rango de pH de predominio teórico de esta especie $H_2PO_4^-$.

Esta evolución en la acidez del fosfato sintetizado con el pH de reacción se ha observado también mediante RMN. En la **figura 4.41** se presentan los espectros de ^{31}P obtenidos mediante polarización cruzada de los fosfatos sintetizados a pH 3, 4.8 y 6. Como se puede observar, al aumentar el pH de reacción la señal se desplaza hacia menores campos, obteniéndose desplazamientos que varían desde -20 ppm en el caso de la muestra sintetizada a pH 3 hasta desplazamientos químicos de -13 ppm en el caso de la muestra sintetizada a pH 6.

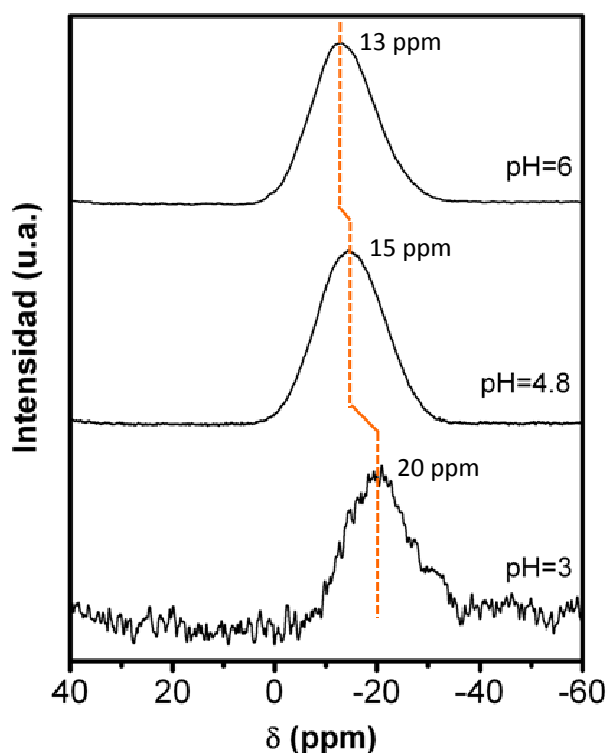


Figura 4.41. Ampliación de los espectros de RMN CP-MAS de ^{31}P de los fosfatos sintetizados a pH de 3, 4.8 y 6 a temperatura ambiente y envejecidos durante 2 minutos.

En la bibliografía se encuentran resultados contradictorios acerca del desplazamiento de las señales de RMN en estado sólido de ^{31}P en función del grado de protonación del anión fosfato. En un estudio realizado mediante RMN, por Nakayama y colaboradores^[41], sobre los grupos fosfato en fosfatos metálicos laminares se recoge que a medida que disminuye el grado de protonación el desplazamiento químico se desplaza hacia mayores campos. En cambio, al igual que ocurre en los fosfatos que se han sintetizado en este trabajo de investigación, Lookman^[16] y Wu^[38] y sus respectivos colaboradores, recogieron que las señales se desplazan hacia menores campos a medida que aumenta el grado de protonación.

4.2.7. Influencia del tipo de agente precipitante en la formación del fosfato monobásico de aluminio: FMA10S.

Hasta el momento, todos los fosfatos que se han presentado se prepararon empleando NH_4OH como agente precipitante. Con el fin de ver cómo afecta la naturaleza de la base empleada, se realizó una síntesis análoga a la de referencia cambiando el NH_4OH por una disolución de NaOH en la misma concentración.

Los difractogramas correspondientes a las muestras de síntesis FMA10S envejecidas 2 y 480 min y de las mismas calcinadas a 600 y 900°C se presentan en la **figura 4.42**. Como se puede observar ambos fosfatos de síntesis son amorfos. A 600 °C ambos presentan un elevado grado de cristalinidad. Todos los fosfatos sintetizados empleando NH_4OH como agente precipitante presentaban un grado de cristalinidad muy bajo, o incluso amorfo, en los productos calcinados a esta temperatura. El empleo del NaOH como agente precipitante favorece, por tanto, la cristalización del fosfato a menores temperaturas. Las fases presentes a 600 °C corresponden con una mezcla de fases de ortofosfato de aluminio con simetría hexagonal y ortorrómbica y un pirofosfato mixto de aluminio y sodio ($\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$). Ambos fosfatos calcinados a 900 °C presentan la misma mezcla de fases, salvo que en la muestra de tiempo de envejecimiento predomina la mezcla de ortofosfatos y en el caso de la muestra envejecida durante 480 min predomina el ortofosfato con simetría hexagonal. En ambos casos, la formación del pirofosfato mixto de aluminio y sodio parece ser minoritaria.

Los resultados de análisis químico realizado a ambas muestras revela unas relaciones molares P/Al de 1.4 y 1.5 para los fosfatos envejecidos durante 2 y 480 min respectivamente indicando que con el empleo de NaOH como agente precipitante no se favorece una mayor incorporación de fósforo con el aumento en el tiempo de envejecimiento.

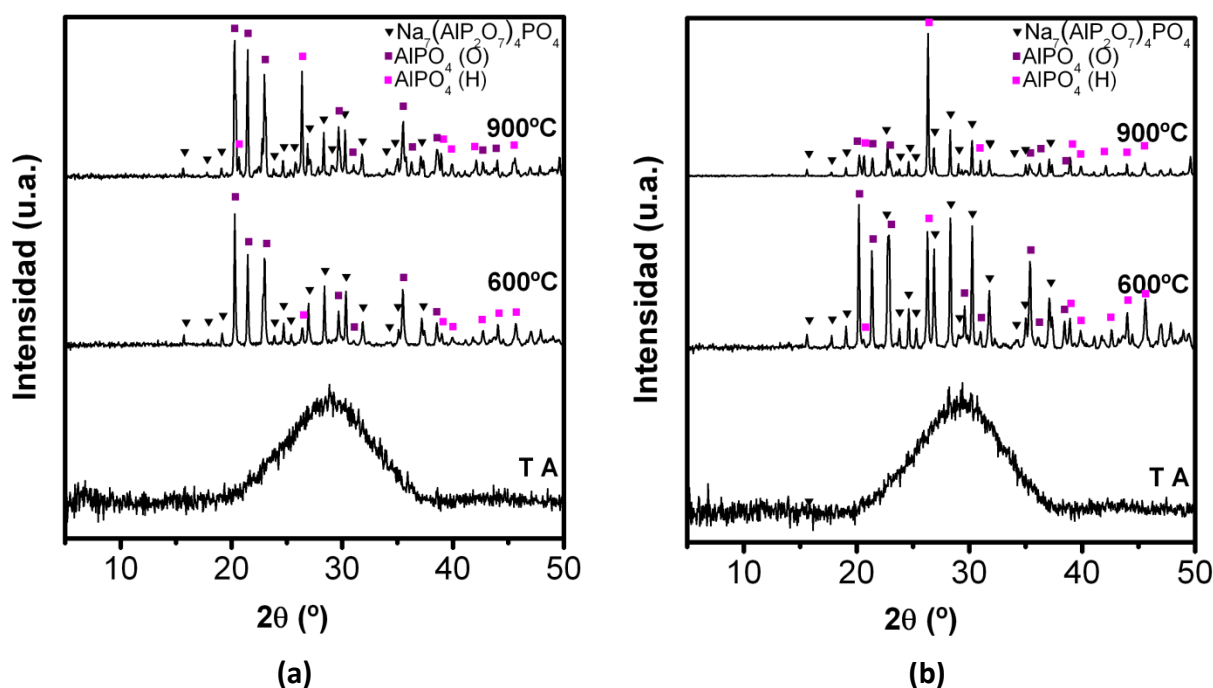


Figura 4.42. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras FMA10S obtenidas directamente de la síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calcinadas a 600 y 900 °C. (a) Muestra envejecida durante 2 min. (b) Muestra envejecida durante 480 min.

El sodio es un fundente en la mayoría de los sistemas en los que está presente. En concreto, el diagrama de fases correspondiente al subsistema binario $(\text{NaPO}_3)_3\text{-Na}_3\text{PO}_4$ de sistema $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ^[42] presenta un eutéctico a 490 °C. La fase líquida de fosfato sódico que se forma a bajas temperaturas puede facilitar la cristalización del fosfato sintetizado. A este hecho se atribuye el elevado grado de cristalinidad que presentan los fosfatos de aluminio sintetizados empleando NaOH como agente precipitante, después de ser tratados térmicamente a 600 °C, en comparación con todos los fosfatos precipitados con NH_4OH y presentados hasta el momento.

En la **figura 4.43** se presentan las curvas de ATD y TG de las muestras FMA10S sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. Como se puede observar, ambas presentan las mismas transformaciones. A temperaturas menores de 200 °C se produce una pérdida de peso del 11 % para la muestra envejecida durante dos minutos asociada a procesos endotérmicos de liberación de agua al igual que ocurriese en la muestra de referencia (FMA10A). Esta pérdida de peso es más acusada en el caso del

fosfato envejecido durante 480 min, llegando a perder un 16 %. A continuación se produce otra pérdida de peso, en torno al 3 % hasta 400 °C, en ambos casos. A pesar de que no aparece ningún pico marcado en la curva de ATD, éste sí se intuye, y se asocia a los procesos de deshidratación del fosfato ácido para dar lugar a un fosfato condensado. A partir de 400 °C no se producen pérdidas de peso adicionales. A 500 °C se observa un pico exotérmico muy marcado que se atribuye a la cristalización del pirofosfato de aluminio y sodio observado mediante DRX. Posteriormente, en torno a 600 °C, aparece otro proceso exotérmico asociado también a un proceso de cristalización, en este caso del ortofosfato. La cristalización del fosfato de aluminio se produce a temperaturas menores que en el caso de la muestra de referencia (**Fig. 4.11**) debido a la presencia del Na que acelera el proceso. El empleo de Na provoca también que aparezca un pico endotérmico asociado a la fusión parcial pirofosfato mixto.

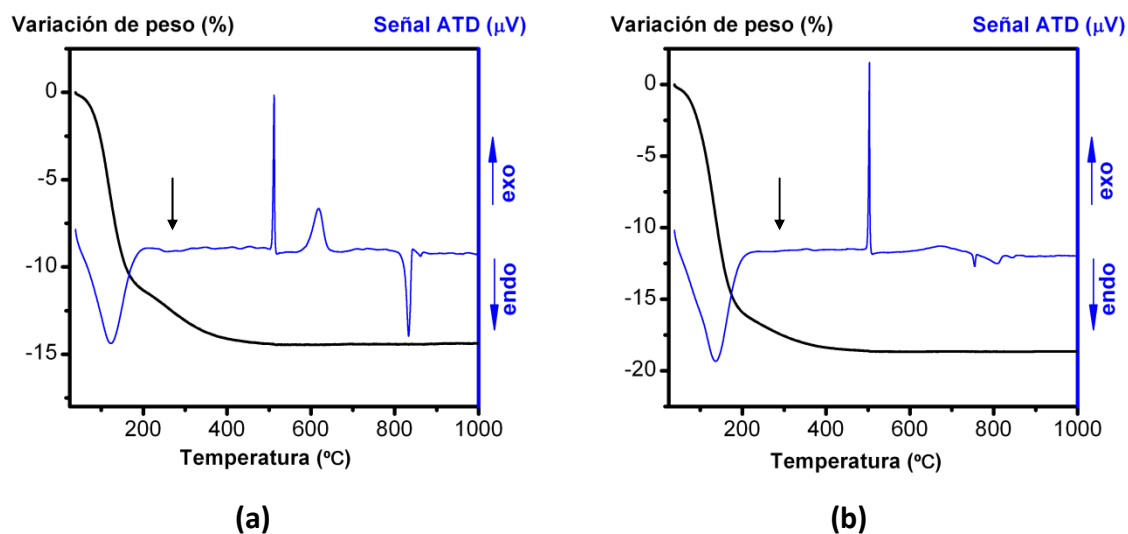


Figura 4.43. Curvas de ATD-TG correspondientes a las muestras FMA10S sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 (a) y 480 min (b).

Los espectros de IR de los fosfatos envejecidos durante 2 y 480 min (**Fig. 4.44**) presentan las mismas bandas. La asignación de las bandas coincide con la de los fosfatos descritos anteriormente, excepto las bandas de tensión y deformación N-H. Las bandas de

tensión de la región de números de onda mayores de 3000 cm^{-1} no aparecen, así como la banda de deformación δ (N-H) situada, en el resto de los casos, en torno a 1450 cm^{-1} .

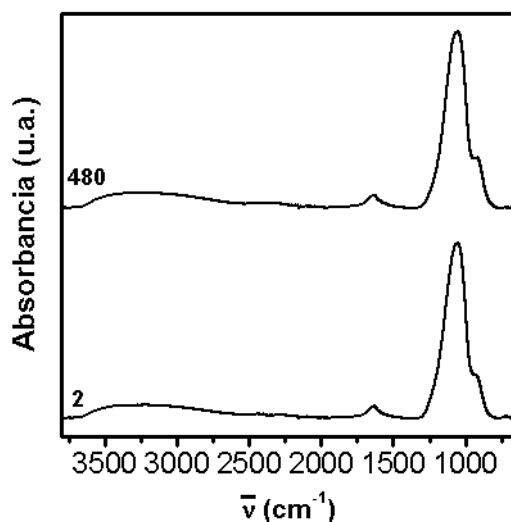


Figura 4.44. Espectros de IR de los fosfatos FMA10S sintetizados a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min.

En la **figura 4.45** se presentan los espectros de RMN en estado sólido de ^{31}P con polarización cruzada y de ^{27}Al correspondientes a los fosfatos FMA10S sintetizados a tiempos de envejecimiento extremos (2 y 480 min). Los fosfatos de síntesis, amorfos, presentan un espectro de CP- ^{31}P (**Fig. 4.45a**) con una banda ancha centrada en torno a -11 ppm. El espectro de ^{27}Al (**Fig. 4.45b**) también muestra las señales correspondientes a los Al^{3+} en entornos tetraédrico, pentaédrico y octaédrico a desplazamientos químicos de 42.8, 11.9 y -12.7 ppm respectivamente. Ambos espectros coinciden con los comentados anteriormente, correspondientes a los fosfatos de aluminio amorfos.

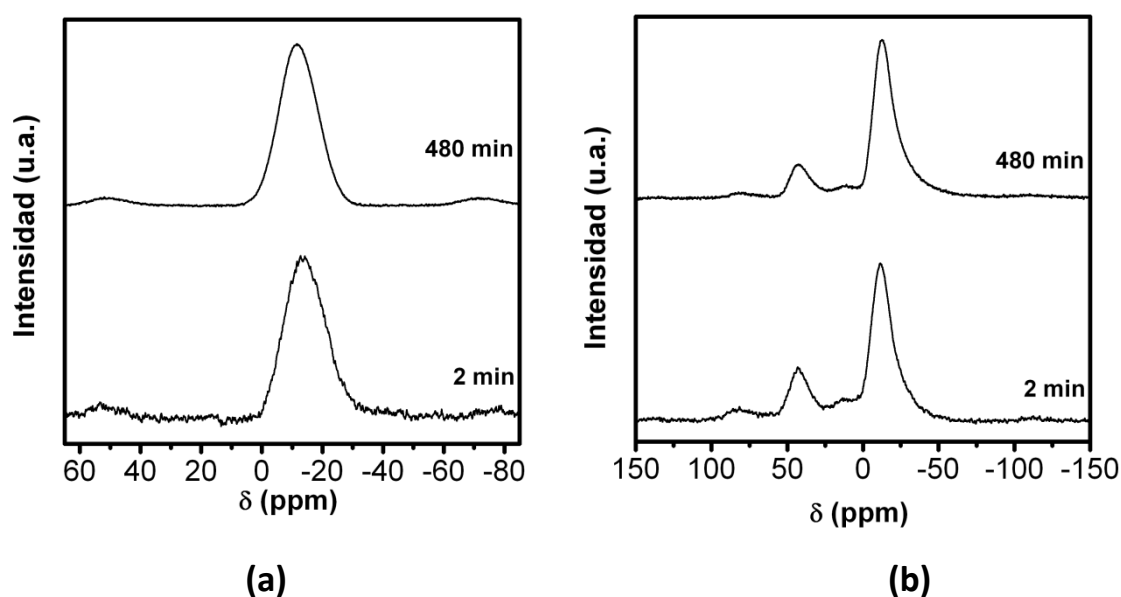


Figura 4.45. Espectros de RMN de $CP\text{-}^{31}\text{P}$ (a) y ^{27}Al (b) de las muestras FMA10S sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min. Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

En la **figura 4.46** se presentan los espectros de RMN de ^{31}P y de ^{27}Al de las muestras FMA10S envejecidas durante 2 y 480 min y calcinadas a 900°C . Los espectros de ^{31}P son similares para ambas muestras, encontrándose que las señales se definen al aumentar el tiempo de envejecimiento. En ambos espectros aparecen dos grupos de señales. Las señales centradas en -24.7 y -28.7 corresponden a los grupos PO_4^{3-} de los dos ortofosfatos de aluminio (AlPO_4) observados mediante DRX. Estos desplazamientos químicos coinciden con los presentados para el resto de muestras ya discutidas y con los que se recogen en la bibliografía^[28]. Las tres señales que aparecen a -12.1, -15.6 y -19.7 se atribuyen al pirofosfato mixto de aluminio y sodio^[43,44] ($\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$) observado también mediante DRX.

Los espectros de ^{27}Al presentan la misma tendencia que los de ^{31}P . En el caso del fosfato sintetizado a bajos tiempos de envejecimiento, aparece una señal muy definida centrada a 39.6 ppm que corresponde a los iones Al^{3+} coordinados tetraédricamente en el

ortofosfato de aluminio. Entre -10 y -45 ppm aparece una banda ancha y de poca intensidad correspondiente a Al^{3+} en entornos octaédricos, la cual se atribuye al pirofosfato mixto de aluminio y sodio $(\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4)^{[44]}$ observado mediante DRX. En el caso de la muestra envejecida durante 480 min aparece, acompañando a la señal centrada en 39.6 ppm, otra señal menos intensa, a 31.0 ppm, también correspondiente a una coordinación tetraédrica del aluminio. Al aumentar el tiempo de envejecimiento parece aumentar la presencia del pirofosfato mixto, como se deduce de la mayor intensidad de las señales que aparecen en la zona de -10 a -45 ppm con respecto a las del fosfato de bajos tiempos de envejecimiento.

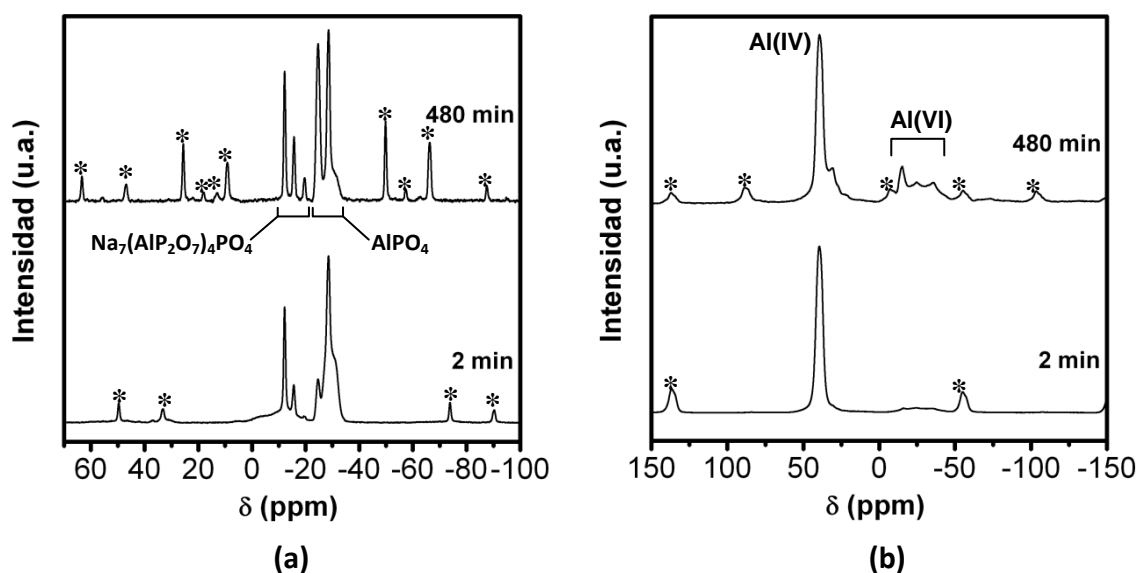


Figura 4.46. Espectros de RMN de ^{31}P (a) y ^{27}Al (b) de las muestras FMA10S sintetizadas a tiempos de envejecimiento de 2 y 480 min y calcinadas a 900 °C. Las bandas de rotación laterales se encuentran marcadas con un *.

Como se puede observar en las micrografías obtenidas por MEB (**Fig. 4.47**), ambos fosfatos son nanométricos con tamaños de partícula inferiores a 100 nm, que parecen ser agregados de nanopartículas más pequeñas, al igual que ocurriese en el fosfato de referencia obtenido a bajo tiempo de envejecimiento. Los valores de superficie específica, de 39 y 24 m^2/g para tiempos de 2 y 480 min respectivamente, apoyan que ambos sean

agregados de nanopartículas. Al aumentar el tiempo de envejecimiento, el aumento de S_e indicaría un aumento del tamaño de partícula.

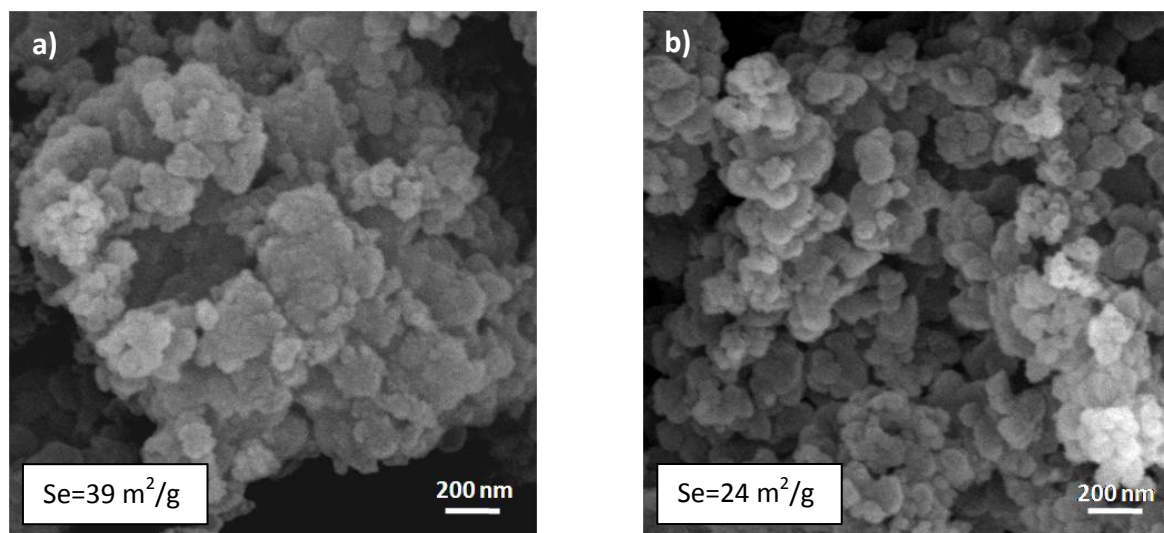


Figura 4.47. Micrografías de MEB y valores de S_e de los fosfatos FMA10S sintetizados a tiempos de envejecimiento 2 min (a) y 480 min (b).

En el caso de los fosfatos sintetizados empleando NaOH como agente precipitante se obtienen fosfatos nanométricos y amorfos independientemente del tiempo de envejecimiento.

Como se ha comentado, el sodio presente en la muestra favorece la cristalización del fosfato a menores temperaturas que en el caso de emplear de NH_4OH como agente precipitante. El sodio, al contrario que ocurriese con el amonio, sí permanece en el fosfato. Independientemente del tiempo de envejecimiento se obtiene una mezcla de ortofosfato de aluminio y un pirofosfato mixto de aluminio y sodio al calcinar el precursor a 900 °C.

Hasta el momento se han mostrado los aspectos más relevantes de la caracterización de los fosfatos ácidos de aluminio en función de diferentes parámetros de síntesis.

Con el fin de poder sacar conclusiones acerca de cómo influyen estos parámetros de síntesis, en la **tabla 4.4** se presentan, a modo resumen, los resultados más relevantes encontrados en cada composición.

Tabla 4.4. Tabla resumen de la caracterización de los fosfatos de aluminio sintetizados.

	DRX T.amb	DRX 900°C	P/Al	Se (m ² /g)
FMA10A-2	A	O+M	1.4	18
FMA10A-480	F+O	O+M	1.8	25
FMA10A-D-2	A	O+M	1.4	16
FMA10A-D-480	A	O+M	1.3	23
FMA1A-2	A	O+M	1.4	23
FMA1A-480	A	O+M	1.4	23
FMA10A-T-2	A	O+M	1.5	9
FMA10A-T-480	T+O	O+M	1.6	4
FMA10A-pH3-2	A	O+M	1.4	7
FMA10A-pH3-480	T+FA	O+M	2.4	2
FMA10A-pH6-2	A	O+M	1.3	71
FMA10A-pH6-480	A	O+M	1.3	96
FMA10S-2	A	O+FAN	1.4	39
FMA10S-480	A	O+FAN	1.5	24

A=Amorfo, F=Francoanellita, O=Ortofosfato, T=Taranakita, FA=Fosfato Amónico, M=Metafosfato, FAN=Fosfato de Aluminio y Sodio

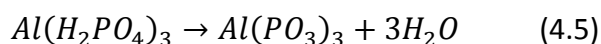
A pesar de que las relaciones molares P/Al propuestas en este trabajo han sido de 3:1, no se ha conseguido, en ningún caso, un fosfato de este tipo, como se puede observar en los valores de análisis químico mostrados en la tabla 4.4. La relación máxima que se ha obtenido ha sido de 2.4, en el caso del fosfato sintetizado a pH 3 y largos tiempos de envejecimiento.

Debido a la elevada solubilidad que presenta el fosfato monobásico de aluminio, éste se suele sintetizar mediante la evaporación del agua de la disolución una vez que se ha formado o se emplea directamente como fase ligante en forma de disolución. Además, según se recoge en el trabajo desarrollado por Kniep y colaboradores^[14], parte del fósforo se pierde desde la composición de la disolución hasta el fosfato sólido. Estos hechos dificultan la síntesis de este compuesto puro mediante una reacción de precipitación en medio acuoso. De estos hechos se deriva que no se haya conseguido sintetizar mediante este método un compuesto puro de fosfato monobásico de aluminio.

El empleo del hidróxido amónico como agente precipitante conduce hacia la formación de precursores de fosfato de aluminio que a 900 °C están formados por una mezcla de fases de ortofosfato de aluminio (AlPO_4) y de metafosfato de aluminio ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) independientemente del precursor obtenido en la síntesis mediante precipitación. Este hecho indica que, a pesar de no haber conseguido obtener un fosfato monobásico puro, sí se ha precipitado una parte como fosfato ácido.

En la **figura 4.46** se presenta el diagrama de equilibrio de fases ternario del sistema Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O ^[14,45].

La reacción de deshidratación mediante condensación que corresponde a la formación del metafosfato de aluminio es^[14]:



Y ocurre en la región del diagrama P_2O_5 - AlPO_4 - H_3PO_4 .

Según los datos obtenidos, si se hubiera obtenido únicamente la fase metafosfato, se podría concluir que todo el fosfato de síntesis sería el fosfato monobásico de aluminio. Según el diagrama de fases, en este trabajo la síntesis de los fosfatos ha estado situada en la zona ácida del diagrama. La línea roja señala la zona en la cual se obtiene, como productos deshidratados, una mezcla del ortofosfato y metafosfato de aluminio.

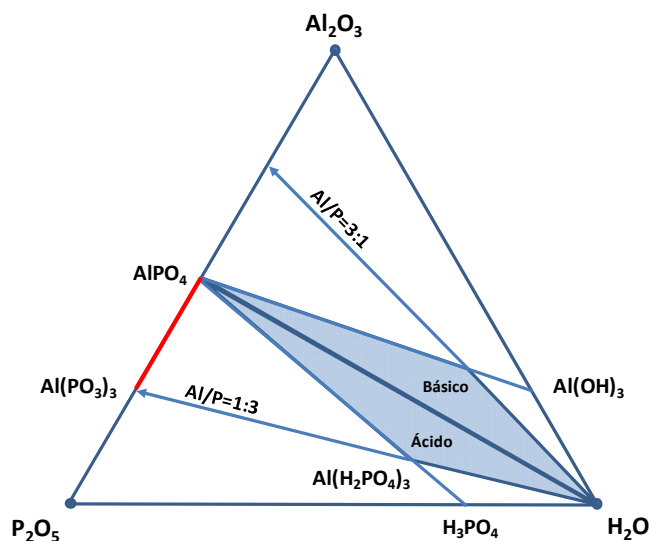


Figura 4.46. Sistema ternario Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O . Las zonas sombreadas marcan las zonas en las cuales se pueden formular los fosfatos ácidos y básicos. La línea roja marca la zona en la que se encuentran los fosfatos sintetizados en este trabajo una vez calcinados a 900°C .

Teniendo en cuenta los datos de relaciones molares P/Al de los fosfatos de síntesis se observa cómo para las síntesis realizadas con NH_4OH 10% y disoluciones de partida más concentradas, la acidez del fosfato formado aumenta al aumentar el tiempo de envejecimiento (FMA10A, FMA10A-pH3) e independientemente de la temperatura de reacción (FMA10A-T). Este hecho es más acusado si se deja evolucionar el fosfato a menor pH (FMA10A-pH3).

El empleo de hidróxido amónico más concentrado (FMA1A) debe crear pH locales de precipitación mayores, que se traducen en una menor acidez del fosfato formado.

La dilución de la disolución de partida también repercute en la acidez del fosfato formado (FMA10A-D), observándose que ésta disminuye al disminuir la concentración de iones presentes.

En el caso de que la síntesis se lleve a cabo a pH mayor (FMA10A-pH6) se observa también la disminución de la acidez del fosfato formado.

La acidez de los fosfatos se observa, también, en la cristalinidad de los materiales de síntesis. Los fosfatos que presentan mayor relación molar P/Al son más ácidos y presentan un grado de cristalinidad mayor, como se ha observado mediante DRX. La formación de fases cristalográficamente a la francoanellita y taranakita parecen ser únicamente precursores de fosfatos ácidos de aluminio, como se deriva de la evolución térmica de los mismos.

En cuanto a la morfología y tamaño, también se han encontrado diferencias significativas con la variación de los parámetros de síntesis. Los fosfatos más ácidos, de mayores tiempos de envejecimiento, forman partículas grandes en forma de placa. A pH 4.8, a pesar de observarse placas, éstas están formadas a su vez por partículas primarias de tamaño nanométrico (FMA10A). Al aumentar la temperatura o disminuir el pH de síntesis las partículas crecen, observándose un notable aumento del tamaño de las placas hexagonales formadas (FMA10A-T y FMA10A-pH3).

Los fosfatos de síntesis amorfos son nanométricos presentando altos valores de superficie específica y están formados por agregados de nanopartículas de pequeño tamaño.

4.3. Consideraciones parciales.

El estudio de los parámetros de síntesis de la precipitación homogénea del fosfato ácido de aluminio ha permitido observar diferencias significativas en los fosfatos obtenidos en función de éstos.

Todos los fosfatos precipitados con NH_4OH en el rango de predominio del anión H_2PO_4^- son ácidos, independientemente de las condiciones de síntesis, como se deriva de la mezcla de fases obtenida en los productos calcinados, ortofosfato de aluminio (AlPO_4) y metafosfato de aluminio ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$).

A pesar de haber sintetizados fosfatos ácidos, los parámetros de síntesis afectan de manera significativa al material obtenido mediante precipitación. En términos generales, a pH menor de 4.8, elevados tiempos de envejecimiento favorecen la

formación de fosfatos con mayor grado de acidez así como mayor grado de cristalinidad y mayor tamaño.

La temperatura de reacción produce el mismo efecto, a un mismo pH, mayores temperaturas de reacción favorece un aumento en la acidez, cristalinidad y tamaño de los fosfatos obtenidos.

Bajos tiempos de envejecimiento favorecen la formación de fosfatos ácidos de carácter amorfo constituidos por agregados de nanopartículas con elevada superficie específica.

El aumento en el pH de síntesis disminuye la acidez del fosfato y aumenta el carácter nanométrico y amorfo del mismo. Este hecho se observa también al aumentar la concentración del NH_4OH empleado y al disminuir la concentración de los iones en la disolución de partida.

El empleo de NaOH como agente precipitante favorece la formación de fosfatos nanométricos, con elevada superficie específica, y de carácter amorfo, independientemente del tiempo de envejecimiento. En este caso, el Na disminuye la temperatura de cristalización mediante la formación de una fase líquida de fosfato sódico. A alta temperatura, el sodio queda incorporado en el material en forma de fosfato condensado de aluminio y sodio.

El control exhaustivo de las condiciones de precipitación de fosfatos ácidos de aluminio permite diseñar la obtención de fosfatos con diferente grado de acidez, cristalinidad, forma y tamaño en función de los requerimientos y/o aplicaciones finales.

4.4. Bibliografía.

- [1] S. Dick & T. Zeiske "Francoanellit $K_3Al_5HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$: Struktur und Synthese durch topochemische Entwässerung von Taranakit." *Zeitschrift für Naturforschung. B*, [57] 711-719 **1998**
- [2] S. Dick, U. Gossner, A. Weiss, C. Robl, G. Grossmann, G. Ohms & T. Zeiske "Taranakite-the mineral with the longest crystallographic axis." *Inorganica Chimica Acta*, [269] 1 47-57 **1998**
- [3] L. Wei, S. Ye, Y. Tian, Y. Xie & Y. Chen "Effects of ammonium citrate additive on crystal morphology of aluminum phosphate ammonium taranakite." *Journal of Crystal Growth*, [311] 13 3359-3363 **2009**
- [4] W. Schwieger, H. Meyer, G.T. Kokotailo & C.A. Fyfe "Low Temperature Syntheses of Highly-ordered Framework Materials: The Aluminium Phosphate Ammonium Taranakite." *Z. anorg. allg. Chem.*, [624] 1712-1717 **1998**
- [5] G. Socrates "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts." 366 **2004**
- [6] R.L. Frost, Y. Xi, S.J. Palmer & R.E. Pogson "Vibrational spectroscopic analysis of taranakite $(K,NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH) \cdot 9(H_2O)$ from the Jenolan Caves, Australia." *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, [83] 1 106-11 **2011**
- [7] P. Persson, N. Nilsson & S. Sjöberg "Structure and Bonding of Orthophosphate Ions at the Iron Oxide-Aqueous Interface." *Journal of colloid and interface science*, [177] 1 263-275 **1996**
- [8] M.I. Tejedor-Tejedor & M.A. Anderson "Protonation of Phosphate on the Surface of Goethite As Studied." *Public Health*, 1 602-611 **1990**
- [9] E.J. Elzinga & D.L. Sparks "Phosphate adsorption onto hematite: an in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation." *Journal of colloid and interface science*, [308] 1 53-70 **2007**
- [10] W. Kolodziejski "Solid-State NMR Studies of Bone." *Topics In Current Chemistry*, [246] 235- 270 **2004**
- [11] W.F. Bleam, P.E. Pfeffer & J.S. Frye " ^{31}P and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance study of taranakite." *Physics and Chemistry of Minerals*, [16] 8 809-816 **1989**
- [12] S. Wegner, L. van Wüllen & G. Tricot "The structure of aluminophosphate glasses revisited: Application of modern solid state NMR strategies to determine structural motifs

on intermediate length scales." *Journal of Non-Crystalline Solids*, [354] 15-16 1703-1714 **2008**

[13] J. Egan "Mapping aluminum/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, [261] 1-3 115-126 **2000**

[14] R. Kniep "Orthophosphates in the Ternary System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$." *Angewandte Chemie International Edition in English*, [25] 6 525-534 **1986**

[15] G. Tricot "New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study." *Journal of the European Ceramic Society*, [28] 6 1135-1141 **2008**

[16] R. Lookman, P. Grobet, R. Merckx & W.H. Van Riemsdijk "Application of ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminium hydroxides: promises and constraints." *Geoderma*, [80] 3-4 369-388 **1997**

[17] K. Kandori, T. Kuwae & T. Ishikawa "Control on size and adsorptive properties of spherical ferric phosphate particles." *Journal of colloid and interface science*, [300] 1 225-31 **2006**

[18] K. Kandori, N. Ikeguchi, A. Yasukawa & T. Ishikawa "Control of size and adsorptive properties of spherical aluminum phosphate particles." *Journal of colloid and interface science*, [182] 425-430 **1996**

[19] K. Kandori "Preparation and characterization of monodispersed metal phosphate particles and characterization of protein adsorption onto various apatite particles." *Phosphorus Research Bulletin*, [25] 1-17 **2011**

[20] P. Tartaj, M. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño & C.J. Serna "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine." *Journal of Physics D: Applied Physics*, [36] 13 R182-R197 **2003**

[21] V. LaMer & R.H. Dinegar "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols." *Journal of the American Chemical Society*, [72] 11 4847-4854 **1950**

[22] R. Viswanatha & D.D. Sarma "Growth of Nanocrystals in Solution." *Nanomaterials Chemistry*, 139-170 **2007**

[23] B.M. Ocaña, R. Rodríguez-Clemente & C.J. Serna "Uniform Colloidal Particles in Solution: Formation Mechanisms." *Advanced Materials*, 2-6 **1995**

[24] R. Rodríguez-Clemente, A. López-Macipe, J. Gómez-Morales, J. Torrent-Burgués & V.M. Castaño "Hydroxyapatite Precipitation: A Case of Nucleation-Aggregation-Agglomeration Growth Mechanism." *Journal of the European Ceramic Society*, [18] 1351-1356 **1998**

- [25] G.H. Bogush & C.F. Zukoski "Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model." *Journal of Colloid and Interface Science*, [142] 1 19-34 **1991**
- [26] S. Fiore & R. Laviano "Brushite , hydroxylapatite , and taranakite from Apulian caves (southern Italy): New mineralogical data." *American Mineralogist*, [76] 1722-1727 **1991**
- [27] T. Sakae & T. Sudo "Taranakite from the Onino-Iwaya Limestone Cave at Hiroshima Prefecture , Japan: A New Occurrence." *American Mineralogist*, [60] 331-334 **1975**
- [28] J.M. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A. A. Romero, J. A. Navío, & M. Macías "Effect of Phosphate Precursor and Organic Additives on the Structural and Catalytic Properties of Amorphous Mesoporous AlPO_4 Materials." *Chemistry of Materials*, [15] 17 3352-3364 **2003**
- [29] J. Schneider, S.L. Oliveira, L. Anto & O. Nunes "Local Structure of Sodium Aluminum Metaphosphate Glasses." *Journal of the American Ceramic Society*, [86] 317-324 **2003**
- [30] R.K. Brow "Review: the structure of simple phosphate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, [264] **2000**
- [31] P.E. De Jongh, P.J.A. Van Tilborg & H.J. Wondergem "Wet-Chemical Formation of Aluminophosphates." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, [31] 1-3 241-244 **2004**
- [32] H. Han & D. Kim "Studies on Curing Chemistry of Aluminum-Chromium-Phosphates as Low Temperature Curable Binders." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, [26] 223-228 **2003**
- [33] F.B. Martí, S.A. Jimeno, F.L. Conde & J.H. Méndez "QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA." **2007**
- [34] D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud & S. Bourbigot "Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part I: Coacervation technique." *Reactive and Functional Polymers*, [64] 3 127-138 **2005**
- [35] L. Sun, Y. Qu & S. Li "Co-microencapsulate of ammonium polyphosphate and pentaerythritol and kinetics of its thermal degradation." *Polymer Degradation and Stability*, [97] 3 404-409 **2012**
- [36] C. M. Lagier, A. C. Olivieri, D. C. Apperley & R. K. Harris "Magic-angle-spinning ^{31}P NMR spectra of solid dihydrogen phosphates Comparison of ordered and dynamically disordered compounds." *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, [1] 4 205-210 **1992**
- [37] G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick & E. Oldfield "Structure and Cation Effects on Phosphorus- ^{31}P NMR Chemical Shifts and Chemical-Shift Anisotropies of Orthophosphates." *Journal of Magnetic Resonance*, [70] 408-415 **1986**

- [38] Y. Wu, M.J. Glimcher, C. Rey & J.L. Ackerman "A unique protonated phosphate group in bone mineral not present in synthetic calcium phosphates. Identification by phosphorus-31 solid state NMR spectroscopy." *Journal of molecular biology*, [244] 4 423-35 **1994**
- [39] L.S. Burrell, C.T. Johnston, D. Schulze, J. Klein, J.L. White & S.L. Hem "Aluminium phosphate adjuvants prepared by precipitation at constant pH. Part I: composition and structure." *Vaccine*, [19] 2-3 275-81 **2001**
- [40] L.S. Burrell, C.T. Johnston, D. Schulze, J. Klein, J.L. White & S.L. Hem "Aluminium phosphate adjuvants prepared by precipitation at constant pH. Part II: physicochemical properties." *Vaccine*, [19] 2-3 282-7 **2001**
- [41] H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, S. Yamaguchi, M. Danjyo & M. Tsuchioka "Structural study of phosphate groups in layered metal phosphates by high-resolution solid-state ^{31}P NMR spectroscopy." *Journal of Materials Chemistry*, [7] 6 1063-1066 **1997**
- [42] I.B. Markina & N.K. Voskresenskaya "System $(\text{NaPO}_3)_3\text{-Na}_3\text{PO}_4$." *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, [14] 8 1188-1192 **1969**
- [43] A. Belkébir, J. Rocha, A.P. Esculcas, P. Berthet, B. Gilbert, Z. Gabelica, G. Llabres, F. Wijzen & A. Rulmont "Structural characterization of glassy phases in the system $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ by MAS and solution NMR and vibrational spectroscopy: II. Structure of the phosphate network." *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, [56] 3 435-46 **2000**
- [44] S.M. Abo-Naf, N. A. Ghoneim & H.A. El-Batal "Preparation and characterization of sol-gel derived glasses in the ternary $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [15] 5 273-282 **2004**
- [45] K. Druppel, A. Hosch & G. Franz "The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ at temperatures below 200 C: Experimental data on the stability of variscite and metavariscite $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *American Mineralogist*, [92] 10 1695-1703 **2007**

CAPÍTULO 5

Síntesis heterogénea de fosfatos ácidos de aluminio

Como se vio en la introducción, el principal problema de emplear nanopartículas en un material polimérico es la dificultad de su dispersión, inherente al pequeño tamaño que presentan. Por ello, la posibilidad de dispersarlas utilizando un soporte, es una vía para solucionar ese problema.

Como se comentó en la introducción, la sepiolita es una arcilla que debido a sus características superficiales y estructurales, en especial su elevada superficie específica, tiene la capacidad de soportar diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos sobre su superficie^[1].

El objetivo de este capítulo de la tesis es la síntesis de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio sobre fibras de sepiolita, con el fin de controlar su dispersión. De este modo, se intenta obtener un material inorgánico compuesto nano-nano para su posterior incorporación, como aditivo retardante de llama, a una composición de polímero. El fosfato aportaría el carácter retardante de llama por dilución de la mezcla combustible debido al agua liberada y a la formación de la capa de carbonilla por medio de la condensación de los fosfatos ácidos durante la exposición al fuego. Adicionalmente, la sepiolita mejoraría las propiedades mecánicas de esta capa de ceniza además de proporcionar más agua mediante los procesos de deshidratación que sufre con la temperatura.

En la **figura 5.1** se presenta un esquema de lo que se persigue con la síntesis de este compuesto Sepiolita-Fosfato. Mediante el empleo de la sepiolita, previamente dispersa, se podría controlar tanto la dispersión como el tamaño de las nanopartículas de fosfato si éste se precipita en presencia de la arcilla.

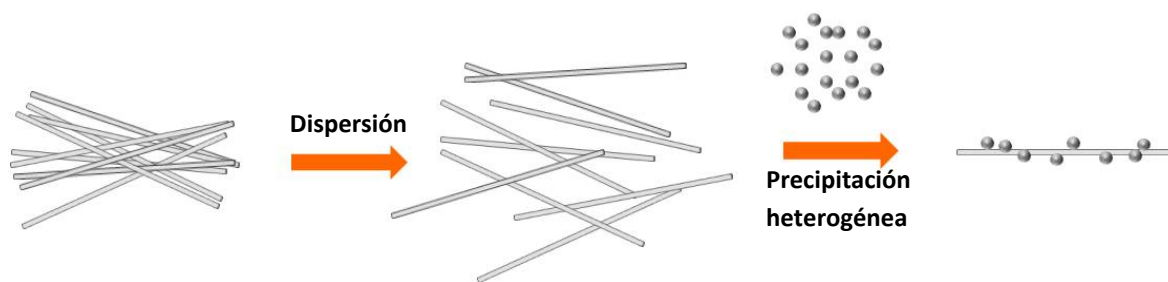


Figura 5.1. Esquema del procedimiento de síntesis heterogénea para la obtención del fosfato ácido de aluminio soportado sobre la sepiolita.

5.1. Procedimiento experimental.

Para llevar cabo la síntesis heterogénea del fosfato ácido de aluminio sobre la sepiolita se siguió el procedimiento que se muestra en la **figura 5.2**. Se dispersó la sepiolita al 10 % y posteriormente al 7.5 % en agua desionizada mediante agitación de alta velocidad (mod. SL-1, Lleal), según recogen las especificaciones para la dispersión de esta arcilla (**Fig. 3.5**). Por otro lado, se preparó una disolución de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en H_3PO_4 , al igual que en la síntesis homogénea del fosfato, manteniendo una relación $\text{Al/P}=1:3$. La suspensión de sepiolita se llevó a $\text{pH}=2$ para que al mezclarla con la disolución de fosfato no se produjera ninguna precipitación de fosfato de manera incontrolada debido a que, a este pH , la mezcla de cationes de aluminio y de aniones fosfato permanecen en disolución^[2]. A continuación se añadió la disolución de fosfato, con relación molar $\text{Al/P}=1:3$ a la dispersión de sepiolita utilizando, desde este paso, agitación de alta cizalla. En este punto de la síntesis se empezó a precipitar el fosfato de aluminio con NH_4OH (al 10 %) hasta $\text{pH}=4.8$ para favorecer la formación del fosfato monobásico de aluminio. Una vez alcanzado este pH , y sin dejar envejecer la muestra para evitar el crecimiento de las partículas, se filtró y se lavó con agua desionizada para eliminar los restos de hidróxido amónico y de especies sin reaccionar. Por último el producto se secó a 60°C obteniéndose el polvo final (SepFMA).

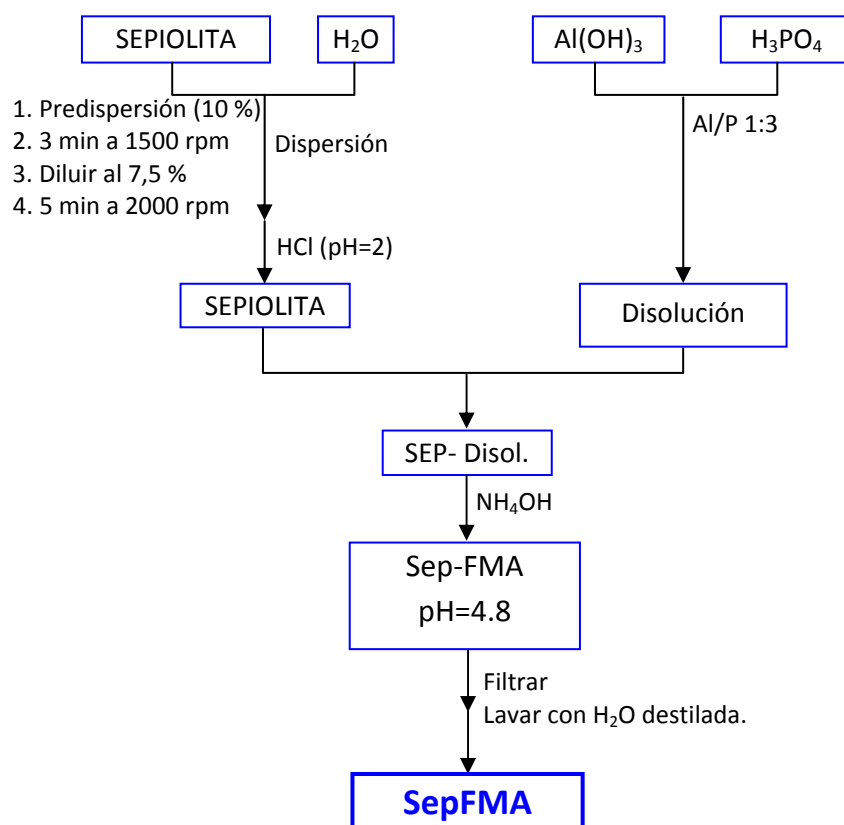
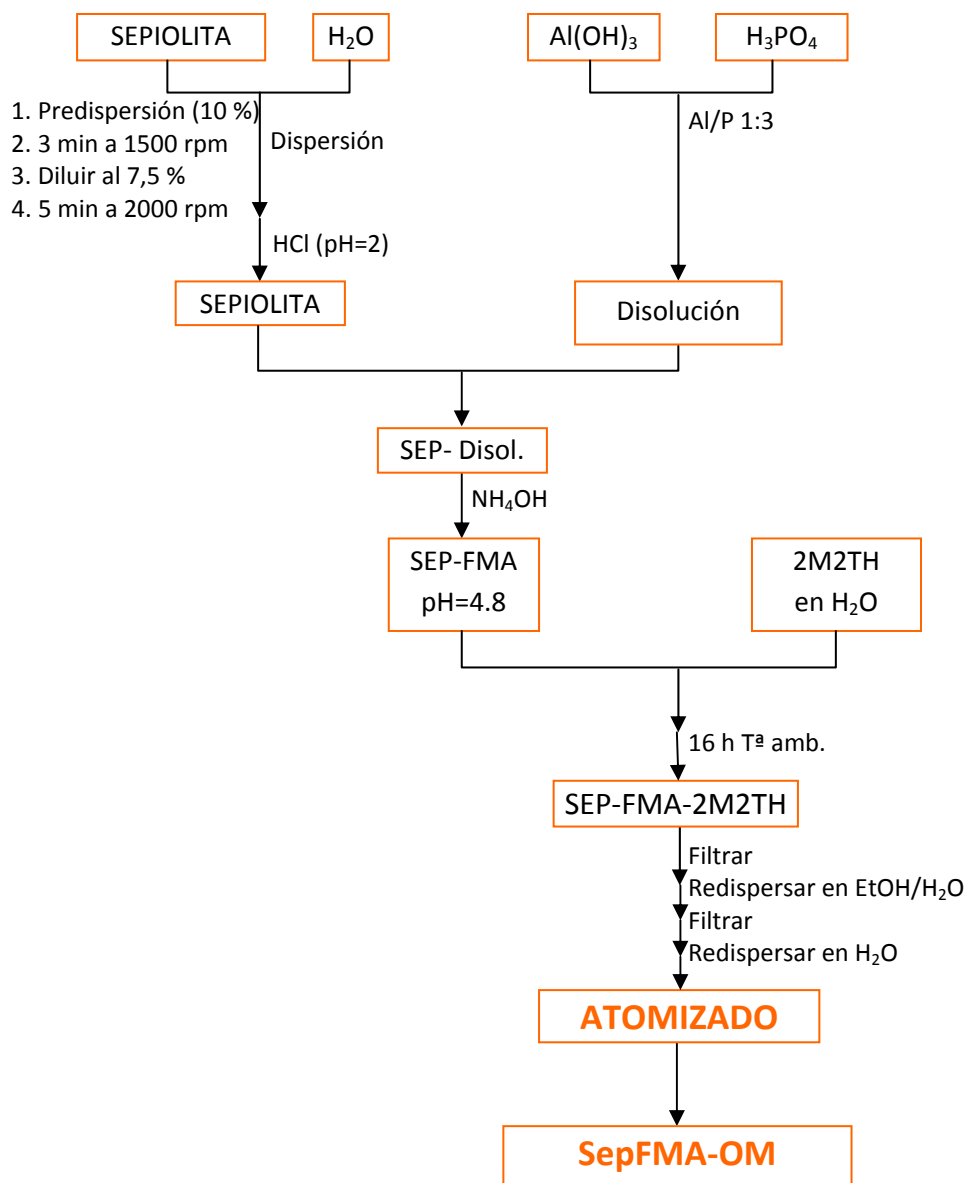


Figura 5.2. Esquema del procedimiento experimental seguido en la síntesis de SepFMA.

Paralelamente, se realizó otra síntesis empleando el mismo procedimiento experimental pero introduciendo un paso de organofilización del material. Teniendo presente que la motivación del trabajo está dirigida a la introducción del polvo en un material polimérico se hace necesario el empleo de un modificante orgánico para permitir la compatibilización del sistema inorgánico con el polímero. El esquema del procedimiento experimental seguido se muestra en la **figura 5.3**. En este caso, se empleó 2M2TH, como se describió en el capítulo dedicado a la metodología experimental. Por tanto, una vez precipitado el fosfato de aluminio se añadió el organofilizante, previamente disperso en agua, y se dejó 16 horas para conseguir la incorporación del mismo al sistema. Una vez pasado este tiempo, se filtró y se lavó con una mezcla 1:1 etanol/agua y posteriormente con agua. Seguidamente se procedió a atomizar la barbotina obteniéndose el polvo final SepFMA-OM (OM: organomodificado).



* OM: organomodificado

Figura 5.3. Esquema del procedimiento experimental seguido en la síntesis de SepFMA-OM.

El proceso de atomizado se escogió debido a que las cantidades de preparación fueron del orden de 20 l de barbotina y mediante este procedimiento se obtiene un polvo fino y altamente disperso evitándose la segregación. La introducción de la barbotina en el atomizador se realizó mediante una bomba peristáltica, la cual permite controlar el flujo de entrada de la misma. En la **figura 5.4** se muestra el atomizador con pulverización centrífuga empleado (Minor, Niro). El atomizado, además, permite obtener un polvo con un grado de humedad determinado debido a que se controla la temperatura tanto de la

cámara como la temperatura de salida y se evita, de este modo, los pasos de molienda y tamizado necesarios en el caso de filtrar y secar la barbotina.



Figura 5.4. Imagen del atomizador Minor de rodete empleado.

5.2. Caracterización del compuesto SepFMA-OM.

Debido a que, como se ha mencionado al principio de este capítulo, es preciso organofilizar el compuesto para poderlo incorporar en un material polimérico y a que no se han encontrado diferencias significativas entre los dos polvos sintetizados, la caracterización que se muestra a continuación se centra fundamentalmente en el compuesto que contiene 2M2TH. Aun así, en algunas técnicas concretas se presentarán los resultados de ambos compuestos, con el fin de resaltar la influencia que tiene el modificante sobre las características de los materiales.

El producto obtenido se caracterizó mediante Análisis Químico empleando Fluorescencia de Rayos X. En la **tabla 5.1** se presenta el porcentaje, en peso, de los óxidos de los elementos analizados. Cabe decir que la presencia de los óxidos CaO , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 y Na_2O es debida a que, la sepiolita, al ser una arcilla, incorpora este tipo de impurezas. Los niveles de éstas son muy bajos, debido a los procesos de purificación a los

que son sometidas estas arcillas como paso previo a su empleo como carga inorgánica en composites. La relación teórica formulada Sepiolita/FMA fue 1:1. Sin embargo, de los porcentajes se deduce que la relación obtenida Sepiolita/FMA es 2:1, lo que nos indica que no se ha formado todo el FMA dando un rendimiento de formación del mismo en torno al 50 % que se atribuye a que, como se vio en el capítulo anterior, no se forma en realidad el fosfato monobásico formulado (con relación molar de P/Al de 1:3). Adicionalmente, se relaciona con los elevados productos de solubilidad.

Tabla 5.1. Composición Química de la muestra SepFMA-OM.

Muestras Óxidos	SepFMA-OM (%)
Al₂O₃	10
CaO	0.16
Fe₂O₃	0.31
K₂O	0.30
MgO	13
P₂O₅	19
SiO₂	32
TiO₂	0.07
Na₂O	0.16
Pérdida por calcinación	25

En la **figura 5.5** se presentan los difractogramas de las muestras SepFMA y SepFMA-OM. Además, se muestra el difractograma de la sepiolita tomado como referencia. Como se puede observar, los picos de difracción tanto de SepFMA como de la muestra organofilizada corresponden a los de la sepiolita, aunque en ambos casos se observa una disminución de la cristalinidad. Este hecho se atribuye al carácter amorfo que posee el fosfato precipitado. Adicionalmente, se observa una banda ancha como fondo del difractograma que corroboraría el carácter amorfo del mismo (la línea de color marca la

línea base del difractograma). De estas observaciones se deduce que tanto la sepiolita como el fosfato mantienen sus características individuales.

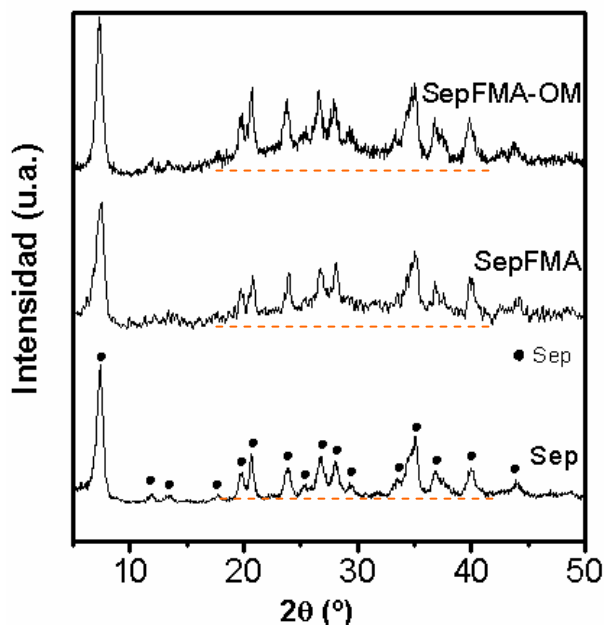


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de Sep, SepFMA y SepFMA-OM. La línea de color marca la línea base del difractograma.

Como se comentó en los resultados correspondientes a la síntesis del fosfato ácido de aluminio, el carácter amorfo del mismo dificulta su caracterización, la cual está dirigida fundamentalmente a conocer si contiene grupos ácidos o no. Por lo tanto, en el caso de la síntesis heterogénea también se caracterizó el polvo mediante RMN. En la **figuras 5.6, 5.7 y 5.8** se presentan los espectros de RMN en estado sólido bajo giro en ángulo mágico (RMN-MAS) de ^{29}Si , ^{31}P y ^{27}Al .

En el caso del ^{29}Si (**Fig. 5.6**) se muestran los espectros de SepFMA-OM y el de la sepiolita de partida, que se ha tomado como referencia. Como se puede observar, el espectro que corresponde a la sepiolita de partida presenta 3 señales claramente diferenciadas, típicas de esta arcilla^[3,4]. Estas tres señales, situadas a -92.1, -94.6 y -98.2 ppm, corresponden a los átomos de silicio ocupando posiciones próximas a los bordes, en los bordes y en el centro de la estructura con un entorno Q^2 , de la capa tetraédrica.

Adicionalmente, puede observarse un pico, con baja intensidad y poco definido, situado a -85.5 ppm que corresponde a los grupos Q^2 (Si-OH). En el caso de la muestra SepFMA-OM se observan también estas tres líneas principales y se intuye el pico situado a -85.5 ppm. Aunque no se indica en la figura, la intensidad del espectro de la muestra sintetizada con respecto a la de la sepiolita de referencia es aproximadamente la mitad. Este hecho implica que el ruido presente sea, en el caso de la muestra SepFMA-OM, el doble y que, por tanto, esta señal quede incluida en el ruido. Esta diferencia de resolución entre ambos espectros se atribuye a la diferencia de cristalinidad que se ha observado anteriormente mediante difracción de rayos X. Aun así, debido a la similitud de ambos espectros, todo parece indicar que la sepiolita sigue manteniendo sus características después de la reacción de precipitación.

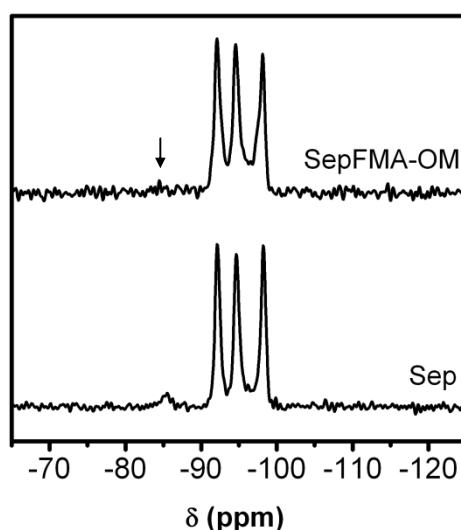


Figura 5.6. Espectros de RMN de ^{29}Si de la muestra SepFMA-OM y de la sepiolita de partida.

El espectro de RMN de ^{27}Al (**fig. 5.7**) presenta tres bandas poco definidas y con baja intensidad, debido al carácter amorfo del fosfato como se ha mencionado anteriormente. Estas bandas se encuentran centradas alrededor de 40, 4 y -14 ppm y corresponden con entornos tetraédricos, pentaédricos y octaédricos del Al respectivamente^[5]. Los espectros coinciden con los que se presentaron para los fosfatos sintetizados mediante precipitación homogénea también amorfos. A pesar de de que los

fosfatos soportados también son amorfos, parecen estar algo más ordenados, como se deduce de la menor anchura de las señales del espectro de RMN. La presencia de estos tres tipos de Al^{3+} se atribuye a que el fosfato sintetizado es un precursor en el cual la estructura aún no se ha desarrollado.

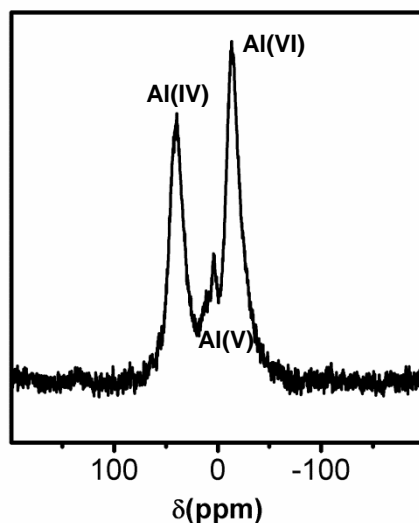


Figura 5.7. Espectro de RMN de ^{27}Al de la muestra SepFMA-OM.

Para el ^{31}P (**Fig 5.8**) se muestran el espectros de RMN con irradiación directa (MAS) y el realizado irradiando al ^1H (CP-MAS). El espectro sin polarización cruzada muestra dos bandas anchas centradas alrededor de -17 y 0 ppm. La baja definición de las bandas se atribuye al carácter amorfo que presenta el fosfato soportado. Debido a este carácter amorfo y a la necesidad de saber si el fosfato soportado contiene los grupos OH ácidos correspondientes, se realizó también el espectro de polarización cruzada de ^1H (CP-MAS), al igual que en el caso de los fosfatos sintetizados mediante precipitación homogénea. Como se puede observar, la señal a 0 ppm es muy estrecha y presenta un importante aumento de intensidad si se compara con el espectro anterior. Esta señal pasa de ser un hombro incluido en la señal principal a crecer hasta por encima de la banda amorfa. Esto nos indica que esta señal, situada a 0 ppm, corresponde a un átomo de fósforo unido a un grupo OH (P-OH) y que el carácter ácido del fosfato se mantiene al realizar la precipitación sobre la sepiolita.

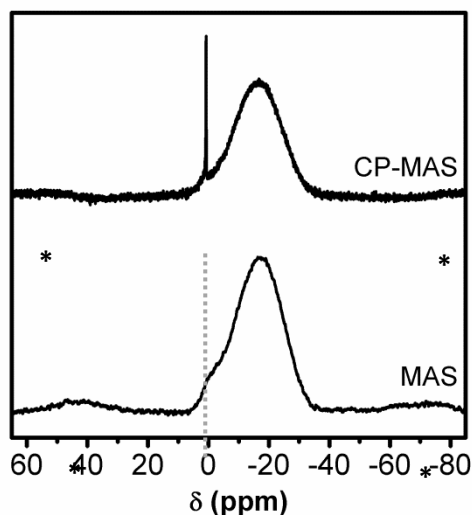


Figura 5.8. Espectros de RMN de ^{31}P de la muestra SepFMA-OM con y sin polarización cruzada (CP-MAS y MAS). Las bandas de resonancia laterales se encuentran marcadas con un *.

Cabe resaltar que a diferencia de la caracterización del fosfato, en la cual se presentaron resultados de espectroscopía de IR, técnica que resultó muy apropiada para observar la acidez de los fosfatos, en el caso de las muestras de sepiolita-fosfato la técnica no permite obtener información relevante debido a que las vibraciones de los enlaces P-O aparecen en la misma zona que las de los enlaces Si-O.

En la **figuras 5.9 y 5.10** se presentan las micrografías de MET del producto sintetizado con y sin organofilizante respectivamente. Como se puede observar en la **figura 5.9a**, las fibras de sepiolita del compuesto SepFMA se encuentran dispersas y las nanopartículas de fosfato de aluminio se encuentran soportadas sobre ellas de forma también bastante dispersa. La **figura 5.9b** muestra un detalle de las nanopartículas de fosfato, en la cual se observan nanopartículas con diámetros estimados de unos 50 nm y que, como se puede distinguir, están a su vez formadas por nanodominios de tamaños en torno a 10 nm o inferiores. Estas nanopartículas formadas por agregados de partículas más pequeñas ya se observaron también en el caso de la síntesis homogénea de los fosfatos ácidos (**Fig. 4.8**)

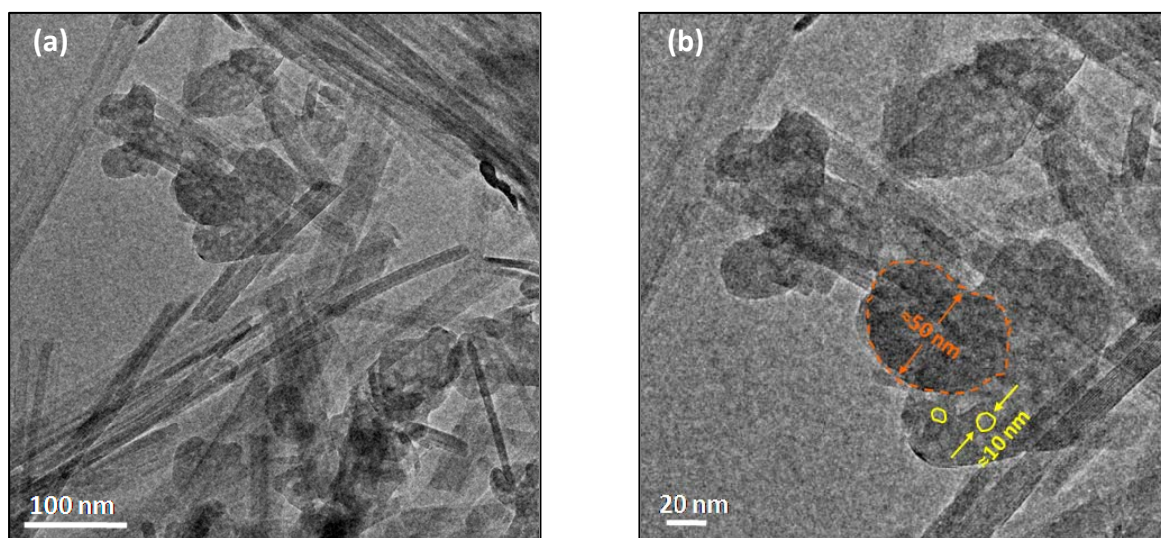


Figura 5.9. Micrografías MET del compuesto SepFMA. (a) Visión general de las fibras de sepiolita dispersas y recubiertas por las nanopartículas de fosfato. (b) Detalles de las nanopartículas depositadas sobre las fibras de sepiolita.

De manera análoga, en la **figura 5.10a** se observan las nanopartículas de fosfato del compuesto SepFMA-OM depositadas sobre las fibras de sepiolita. También se distingue el recubrimiento continuo del conjunto SepFMA por el modificante orgánico empleado. Además, en la **figura 5.10b** se muestra un detalle del extremo de las fibras en la cual se observa como las fibras comienzan a formar un entramado unidas por las nanopartículas de fosfato. En este caso, el diámetro de partícula se estima en unos 70 nm. Al igual que ocurriera en la síntesis heterogénea sin organofilización y en la síntesis homogénea del fosfato ácido, estas nanopartículas depositadas también se encuentran formadas por nanodominios de tamaños estimados de alrededor de 8 nm.

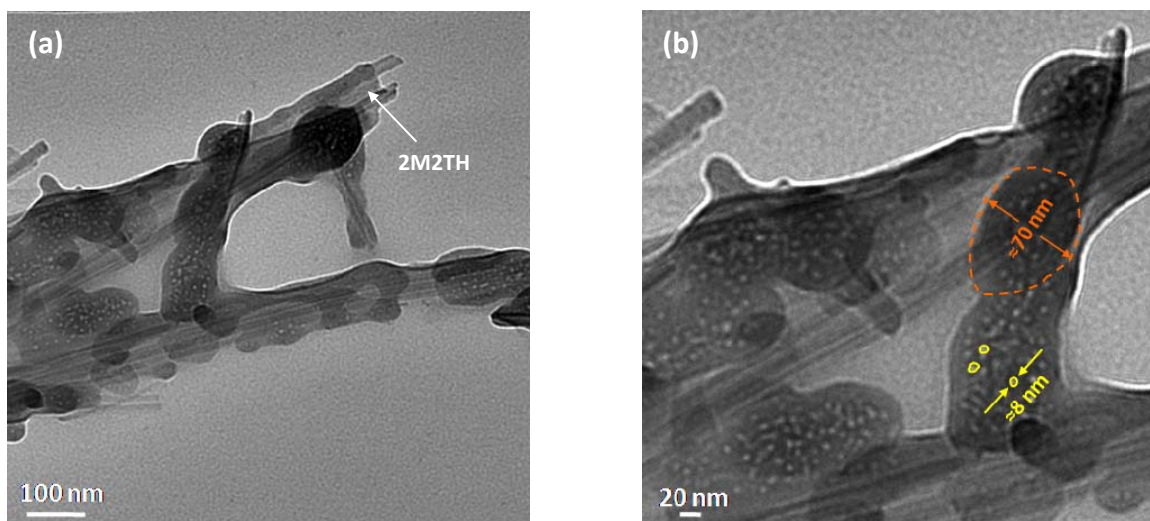


Figura 5.10. Micrografías MET del compuesto SepFMA-OM. (a) Visión general de las fibras de sepiolita dispersas y recubiertas por las nanopartículas de fosfato. (b) Detalles de las nanopartículas depositadas sobre las fibras de sepiolita.

A la vista de estas micrografías, se puede decir que el empleo de la sepiolita como soporte controla la dispersión de las nanopartículas formadas, hecho que mediante síntesis homogénea resulta difícil debido a la alta tendencia que las partículas pequeñas tienen a aglomerarse. Independientemente de emplear modificante orgánico o no, la dispersión de las nanopartículas se consigue mediante el empleo de la nanoarcilla como soporte. Este hecho, es de relevante importancia a la hora de emplear este tipo de nanopartículas en sistemas en los que las propiedades se vean favorecidas debido a la dispersión de las partículas que se introducen.

Por tanto, mediante el empleo de un soporte, en este caso una arcilla, se consigue obtener una buena dispersión de las nanopartículas de fosfato. Además, el empleo del soporte controla el tamaño de las nanopartículas depositadas ya que, como se ha visto, los agregados precipitados presentan tamaños por debajo de los 100 nm de diámetro, los cuales están formados por subunidades de menos de 10 nm, incluso en la muestra organomodificada. Como se ha explicado, la organofilización se llevó a cabo durante 16 h aunque este tiempo tan largo de envejecimiento no parece influir en el tamaño de las

partículas formadas. Recordando la síntesis homogénea de este mismo fosfato (**apartado 4.2.1**), el aumento en el tiempo de envejecimiento producía la parcial cristalización del fosfato, además del consiguiente crecimiento de partícula. En este caso, se mantiene la naturaleza amorfa del fosfato (como se ha mostrado en la **figura 5.5**) además de mantener también el tamaño tanto de las nanopartículas primarias como las de los agregados.

5.3. Evolución térmica de Sep-FMA.

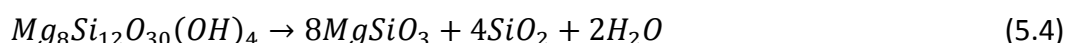
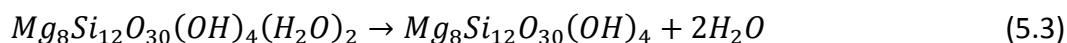
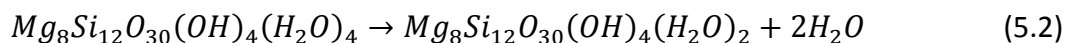
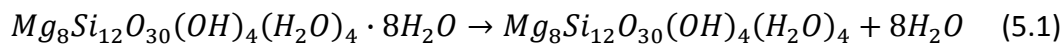
El comportamiento térmico del producto obtenido puede servir tanto para la identificación de las especies químicas presentes como para entender el comportamiento de éste en su uso como material ignífugante.

En la **figura 5.11** se presentan los ATDs y TGs de mas muestras SepFMA y SepFMA-OM y de la sepiolita de referencia.

Recordando la caracterización del fosfato sintetizado discutida en el capítulo anterior (**Fig. 4.11**), el fosfato presenta hasta 300 °C procesos endotérmicos solapados, acompañados de una importante pérdida de peso que corresponden a la pérdida de agua adsorbida y estructural del fosfato. En torno a 360 °C, la presencia de un pico exotérmico muy marcado, y acompañado también de una pérdida de peso, se atribuye al proceso de polimerización mediante una reacción de condensación del fosfato ácido para dar lugar al fosfato polimérico. Por último, aparece un pico exotérmico en torno a 800 °C que corresponde la cristalización del fosfato.

El ATD de la sepiolita muestra el comportamiento térmico habitual de esta arcilla^[6]. La curva de TG muestra cuatro pérdidas de peso. Las tres primeras, en torno a 150°C, entre 150 y 350 °C y de 350 a 550 °C corresponden a procesos de deshidratación de la sepiolita. En concreto corresponden a la pérdida de agua adsorbida, la pérdida de agua de hidratación y la pérdida de agua de coordinación respectivamente. La última pérdida, entre 550 a 850 °C corresponde a la pérdida de agua mediante deshidroxilación, de la sepiolita deshidratada, para dar lugar un silicato magnésico (esteatita) y sílice. En las

ecuaciones 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 se presentan las reacciones de deshidratación que sufre la sepiolita.



Como se puede observar en el ATD de la muestra SepFMA (**Fig. 5.11a**), los efectos que aparecen en la curva se deben tanto a los procesos que sufre el fosfato como a la sepiolita. A temperaturas menores de 300 °C aparecen procesos endotérmicos solapados de deshidratación que se atribuyen tanto a las pérdidas de agua de la sepiolita como a las del fosfato. En torno a 330 °C aparece un pico exotérmico, poco marcado, que corresponde con la condensación del fosfato ácido y que se encuentra solapado con las pérdidas de agua procedentes de la sepiolita. En el caso de la muestra organofilizada, a partir de 300°C se empieza a producir la descomposición del 2M2TH, como se deriva del aumento de la pérdida de peso a partir de esta temperatura (**Fig. 5.11b**). El pico exotérmico centrado en torno a 330 °C aparece más intenso debido a que se solapa el proceso de condensación del fosfato con la descomposición del 2M2TH. Este proceso se produce a menor temperatura y el pico es más ancho que en el caso del fosfato sintetizado mediante la precipitación homogénea. La disminución en la temperatura del proceso de condensación y que el mismo se produzca durante un rango de temperatura mayor, como se deduce de la mayor anchura del pico, se atribuye a que el proceso se produce de manera simultánea con la deshidratación de la sepiolita tanto en la muestra sin modificar como en la organofilizada. De todos modos, la presencia de este pico parece confirmar que la condensación del fosfato ácido también se produce en la muestra sintetizada mediante precipitación heterogénea.

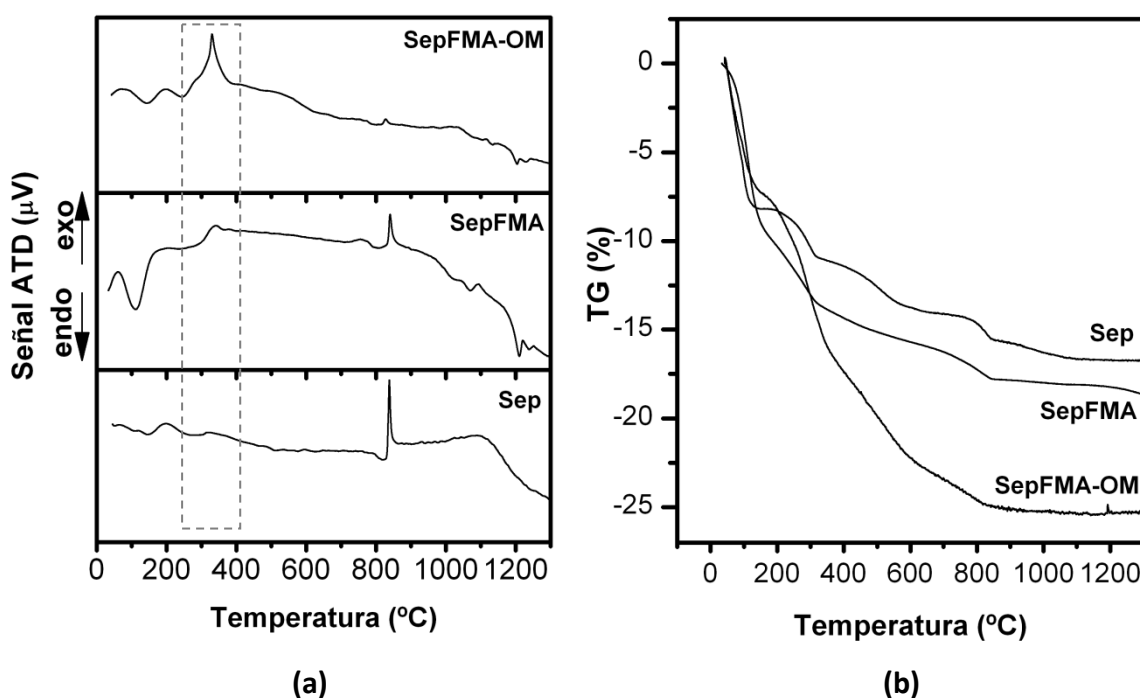


Figura 5.11. Curvas de ATD (a) y TG (b) de las muestras SepFMA y SepFMA-OM y de la sepiolita tomada como referencia.

Un aspecto importante en la evolución térmica de los fosfatos soportados sobre la sepiolita son los cambios dimensionales que se producen con el aumento de temperatura. Debido a que el material se incorpora posteriormente a una composición de polímero se hace necesario saber cómo afectarán los cambios dimensionales a las propiedades térmicas del material compuesto, como se discutirá en el siguiente capítulo. En la **figura 5.12** se presenta la evolución del área con la temperatura de la muestra SepFMA-OM registrada mediante microscopía de calefacción. La contracción total se encuentra en torno al 90 % y se produce mediante tres procesos. El punto en el cual la muestra comienza a deformarse se encuentra a una temperatura de 995 °C y a temperaturas menores, la contracción del material únicamente es del entorno del 10 % (línea azul ---).

Teniendo en cuenta que las temperaturas que se alcanzan durante el quemado de un polímero no superan los 1000°C, el cambio dimensional de esta carga inorgánica a incorporar no sería demasiado alto (--->), llegando a valores de contracción máximos por debajo del 25%. Como se verá en el capítulo siguiente, éste es un aspecto que hay

que tener en cuenta a la hora de desarrollar este tipo de cargas para que no provoquen cambios dimensionales en la composición polimérica que puedan alterar sus propiedades tanto mecánicas como ignífugas.

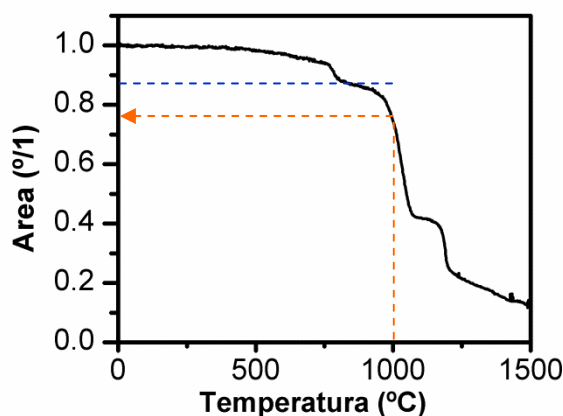


Figura 5.12. Evolución del área de la muestra SepFMA-OM con la temperatura registrada mediante microscopía de calefacción.

Con el fin de estudiar cómo evoluciona el fosfato soportado con la temperatura, se muestran los difractogramas de la sepiolita de referencia y los productos que resultan de su tratamiento térmico a 600 y 900 °C (**Fig. 5.13**), para posteriormente evaluar los cambios producidos en el material. De acuerdo con los datos expuestos en la caracterización mediante ATD-TG y los procesos de deshidratación que sufre la sepiolita, se observa cómo el difractograma de la sepiolita calcinada a 600 °C corresponde con un silicato magnésico cuya fórmula es $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4$. El producto de calcinación a 900 °C muestra un difractograma de características bastante amorfas. La parte amorfa se corresponde con la formación de sílice amorfa que se encuentra acompañada por la formación del silicato de magnesio deshidratado (esteatita: $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$)^[6,7].

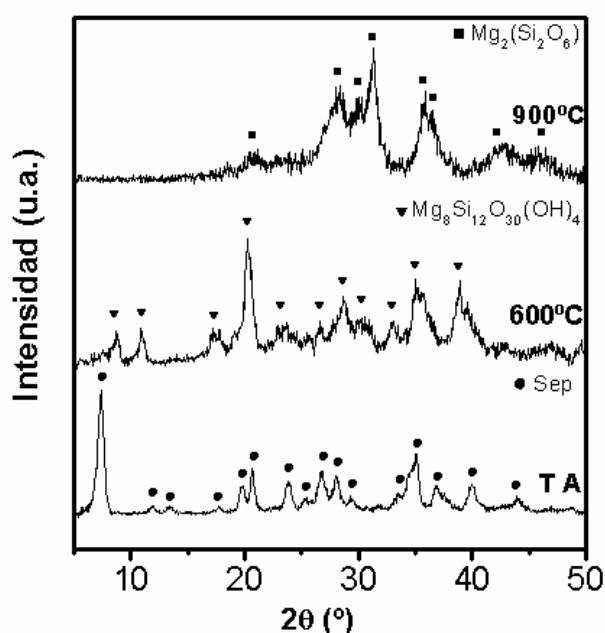
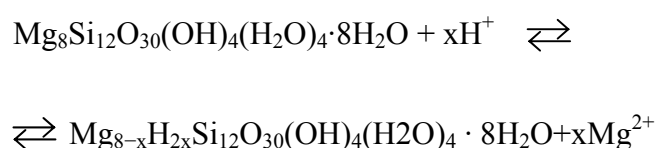


Figura 5.13. Difractogramas de rayos X de la sepiolita a temperatura ambiente (TA) y de los productos procedentes de las calcinaciones a 600 y 900 °C.

En la **figura 5.14** se presentan los difractogramas de la muestra SepFMA-OM a temperatura ambiente y de los productos calcinados a 600 y 900 °C. Como se comentó en la caracterización del producto de síntesis, los picos presentes en el difractograma recogido a temperatura ambiente corresponden con los de la sepiolita de referencia. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, la sepiolita funcionalizada presenta una estructura bastante amorfa formada por el silicato de magnesio observado en la muestra de referencia ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4$). Esta fase viene acompañada por un fosfato de aluminio (AlPO_4), cuyo grado de cristalinidad no es posible establecer por observarse también la presencia de los restos de silicato. Aún así, parece que a esta temperatura se empieza a observar la cristalización de fosfato de aluminio, al igual que ocurriese en el caso de la síntesis homogénea. Al aumentar la temperatura de calcinación hasta 900 °C, a pesar de que los picos no se encuentran bien definidos debido a la baja cristalinidad de la muestra, es posible distinguir dos fases con mayor grado de cristalinidad. Estos picos se ajustan a tres patrones de difracción. Dos de ellos corresponden a dos patrones de ortofosfato de aluminio (AlPO_4), ambos con simetría romboédrica, y el tercero al

ortofosfato de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$). El bajo grado de cristalinidad de la muestra está relacionado con el carácter amorfo del residuo de sepiolita.

La inesperada presencia de fosfato de magnesio en la muestra se atribuye a la sepiolita. Según se explicó en el procedimiento experimental, la dispersión de sepiolita se acidificó con ácido clorhídrico con el fin de no tener problemas de precipitaciones incontroladas de fosfato de aluminio. En la bibliografía^[8] se recoge cómo una fracción de iones Mg^{2+} se lixivia de la estructura de sepiolita cuando ésta es tratada en medio ácido de acuerdo con la siguiente reacción:



Estos cationes Mg^{2+} pueden reaccionar con los aniones fosfato para formar un fosfato de magnesio, que de acuerdo con el análisis de DRX de la muestra de síntesis, sería amorfo (**Fig. 5.5**). Este fosfato de magnesio formado cristalizaría al ser sometido a un tratamiento térmico al igual que sucede con el fosfato de aluminio.

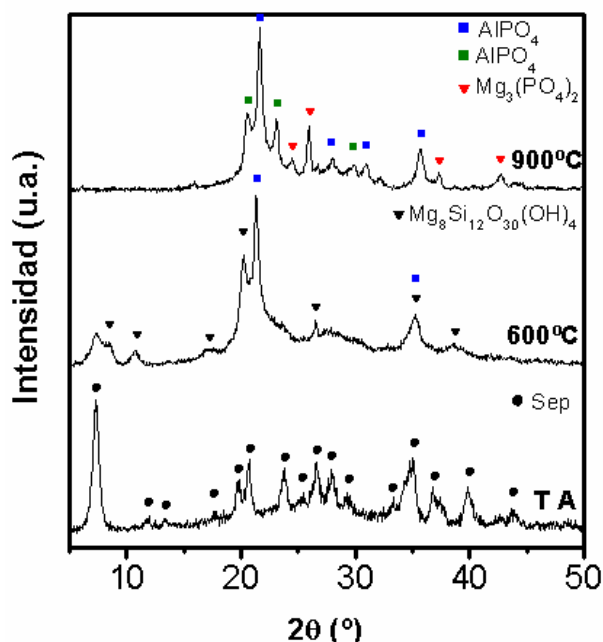


Figura 5.14. Difractogramas de rayos X de SepFMA-OM de síntesis a temperatura ambiente (TA) y de los productos tratados térmicamente a 600 y 900 °C.

En la **figura 5.15** se muestran los espectros de RMN de ^{31}P y ^{27}Al de la muestra SepFMA-OM calcinada a 600 y 900°C. El espectro de ^{31}P de la muestra calcinada a 600 °C presenta dos señales fundamentales centradas a -0.4 y -29.5 ppm. El hombro que aparece en la señal de -29.5 ppm se ha resuelto mediante la deconvolución de la banda y la señal correspondiente está centrada a -20.3 ppm. El espectro de la muestra calcinada a 900 °C está resuelto debido al aumento de cristalinidad de la muestra y presenta dos señales centradas en -0.2 y -28.5 ppm. En el caso del espectro de ^{27}Al únicamente aparece una señal a 39.2 ppm correspondiente con Al^{3+} en entorno tetraédrico a ambas temperaturas de calcinación.

De acuerdo con la caracterización realizada mediante DRX únicamente se forma, tanto a 600 como a 900 °C, la fase orto- del fosfato de aluminio (AlPO_4). El espectro de ^{27}Al muestra una señal bien resuelta centrada a 39.2 ppm, como se acaba de comentar, que corresponde al AlPO_4 . La señal de ^{31}P centrada en -29.5 ppm, que está resuelta a ambas temperaturas corresponde con el grupo PO_4^{3-} , como se mostró en el capítulo anterior y se asigna también al AlPO_4 . Como se acaba de comentar, a 900 °C el espectro de ^{27}Al presenta una única banda, mientras que en el caso del ^{31}P se ha visto la presencia de otro tipo de grupo fosfato que, por lo tanto, no es de aluminio. Como se ha visto mediante DRX, la muestra contiene fosfato de magnesio, por lo que la señal de P situada a -0.2 ppm se atribuye a los grupos fosfato presentes en el ortofosfato de magnesio^[9]. Además de estas señales, en el espectro de ^{31}P se observa una asimetría en la señal de -0.2 ppm y en el de ^{27}Al un hombro entorno a 50 ppm. Estas dos señales, indicarían la presencia de otra fase de fosfato de aluminio con bajo grado de cristalinidad.

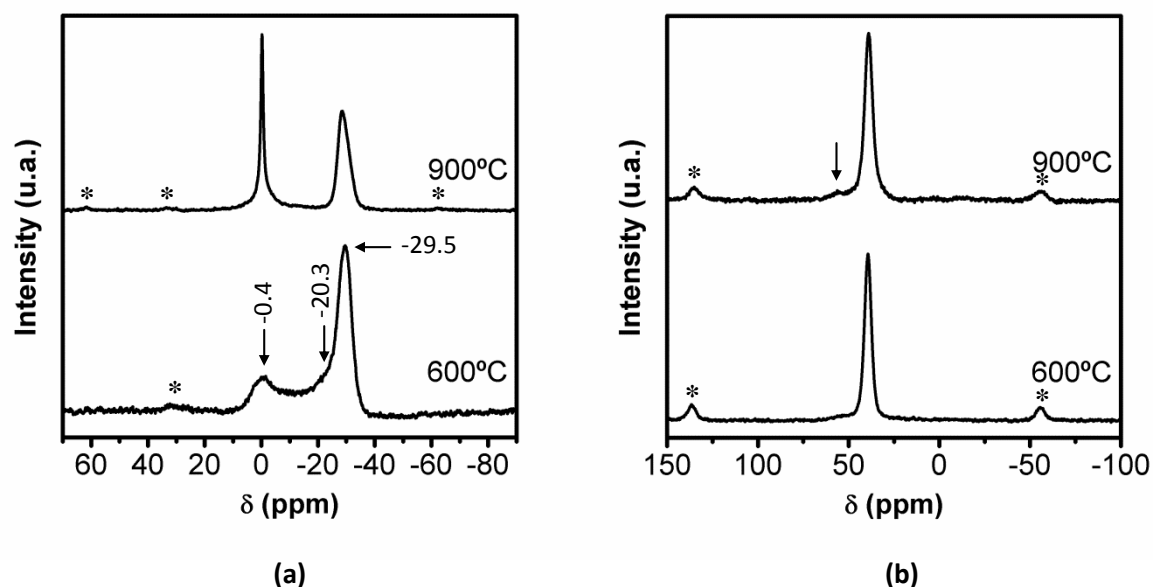


Figura 5.15. Espectros de RMN de la muestra SepFMA-OM calcinada a 600 y 900 °C. (a) ^{31}P . (b) ^{27}Al . Las bandas de resonancia laterales se encuentran marcadas con un *.

En la **figura 5.16** se muestran las micrografías obtenidas mediante MET de la muestra SepFMA calcinada a 900 °C. En la **figura 5.16a** se pueden distinguir las fibras de sepiolita recubiertas por una capa homogénea de fosfato de aluminio y no se diferencian las nanopartículas individuales. Esta capa de fosfato parece interconectar las fibras de sepiolita formando una red tridimensional del silicato. En la **figura 5.16b** se muestra un detalle de una fibra recubierta en la que se puede distinguir perfectamente la fibra debajo del recubrimiento. El grosor de la fibra de sepiolita se estima en unos 20 nm y el recubrimiento de fosfato presenta diferente grosor dependiendo de la zona. En cualquier caso, el recubrimiento tiene un grosor estimado de 17 nm en la parte más gruesa del mismo.

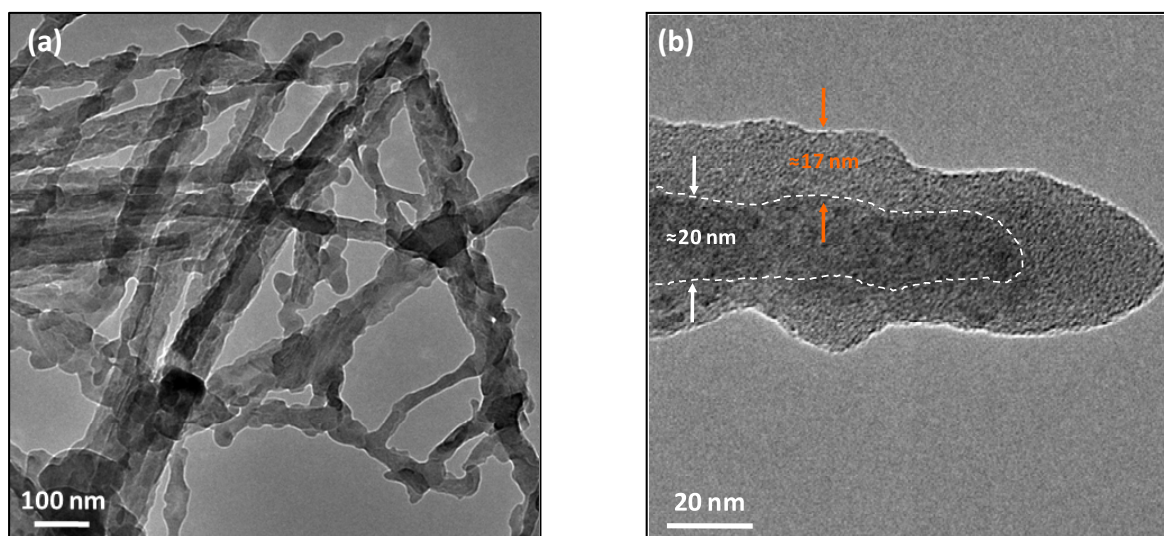


Figura 5.16. Micrografías MET de la muestra SepFMA calcinada a 900 °C. (a) Visión general de las fibras de sepiolita dispersas y recubiertas por una capa continua de fosfato. (b) Detalle de una fibra recubierta por la capa continua de fosfato.

5.4. Influencia del agente precipitante en la síntesis del compuesto SepFMA.

El empleo de hidróxido amónico a nivel industrial causa muchos problemas derivados de los vapores que desprende y de la dificultad en el tratamiento de los residuos para su posterior eliminación. Por esta razón, en las plantas de producción se suele optar por emplear otro tipo de bases como son el NaOH o el KOH. El problema que esto puede conllevar es que las especies que van quedando en disolución puedan interferir en la reacción de precipitación deseada.

El escalado de un proceso para llevarlo a nivel industrial puede significar que la viabilidad del mismo, sólo por el encarecimiento que puede suponer, en este caso el tratamiento de los residuos, se vea afectado pudiendo pasar incluso a convertirse en un proceso no rentable. Por ello, en este caso, se procedió a sustituir el NH_4OH por NaOH como agente precipitante.

El problema que puede ocasionar el empleo de un agente precipitante como el NaOH, sobre todo en aplicaciones a temperaturas relativamente altas, es que el Na forma fosfatos con bajo punto de fusión^[10–12] que puede ocasionar la formación de fase líquida,

la cual puede afectar a las propiedades del material al aumentar la temperatura. En la **figura 5.17** se presenta el diagrama de equilibrio de fases correspondiente al subsistema binario $(\text{NaPO}_3)_3\text{-Na}_3\text{PO}_4$ del sistema $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, en el cual se observa que la primera formación de líquido se produce a 490 °C. La poca cantidad de sodio que pueda permanecer en la muestra de SepFMA puede dar lugar a la formación de estos fosfatos sódicos los cuales, mediante la formación de esta fase líquida, pueden debilitar las propiedades del fosfato de aluminio a alta temperatura.

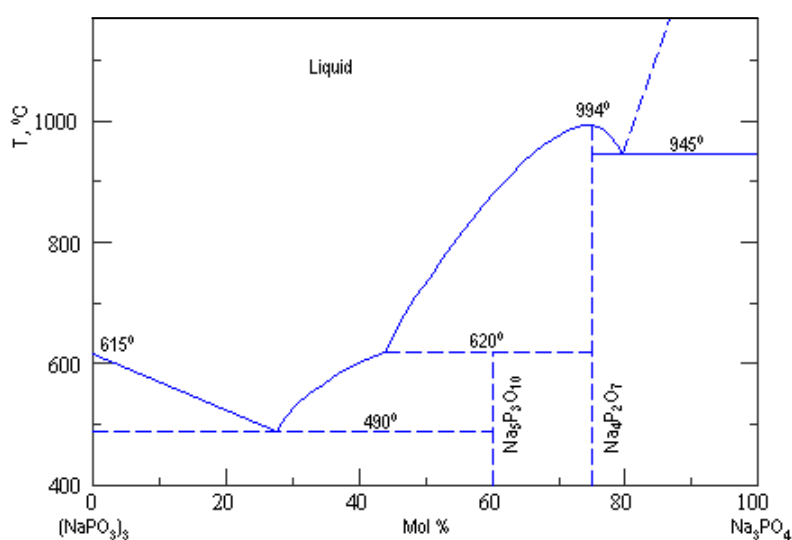


Figura 5.17. Diagrama de equilibrio de fases del subsistema $(\text{NaPO}_3)_3\text{-Na}_3\text{PO}_4$ ^[11].

Con el fin de estudiar cómo puede afectar el agente precipitante a la funcionalización de la sepiolita con fosfatos ácidos de aluminio se sintetizó la muestra SepFMA-OM siguiendo un procedimiento experimental análogo al que se ha expuesto y en el cual se cambió el NH_4OH al 10 % por una disolución de NaOH en la misma concentración.

A partir de este punto, debido a que esta muestra que está también organofilizada y a que en la síntesis con NH_4OH no se han encontrado diferencias significativas por la influencia del modificante, a partir de aquí la caracterización de la muestra se hará únicamente frente la muestra análoga precipitada con hidróxido amónico.

En la **tabla 5.2** se muestra el análisis químico realizado a la muestra precipitada con NaOH (SepFMA-OM-Na) y se compara con el realizado sobre la muestra precipitada con hidróxido amónico. Según estos resultados la muestra sintetizada empleando NaOH presenta una gran cantidad de Na, ya que este 3 % presente es una cantidad importante que puede afectar, y como se verá más adelante afecta, de manera significativa al producto.

Tabla 5.2. Composición Química de la muestra SepFMA-OM y SepFMA-OM-Na

Muestras Óxidos	SepFMA-OM (%)	SepFMA-OM-Na (%)
Al₂O₃	10	9
MgO	13	14
P₂O₅	19	16
SiO₂	32	34
Na₂O	0.16	3
K₂O	0.30	0.48
Pérdida por calcinación	25	23

Al igual que ocurre en el caso de la síntesis anterior, el difractograma de rayos X del compuesto SepFMA-OM-Na (**Fig. 5.18**) muestra los picos correspondientes a la sepiolita de partida, lo que indicaría que con el cambio de agente precipitante se sigue formando un fosfato amorfo. En este caso, además, parece que la estructura de la sepiolita se ve más afectada que en el caso de emplear NH₄OH, como se deriva de la menor intensidad de los picos de difracción de rayos X con respecto a los de la muestra SepFMA-OM.

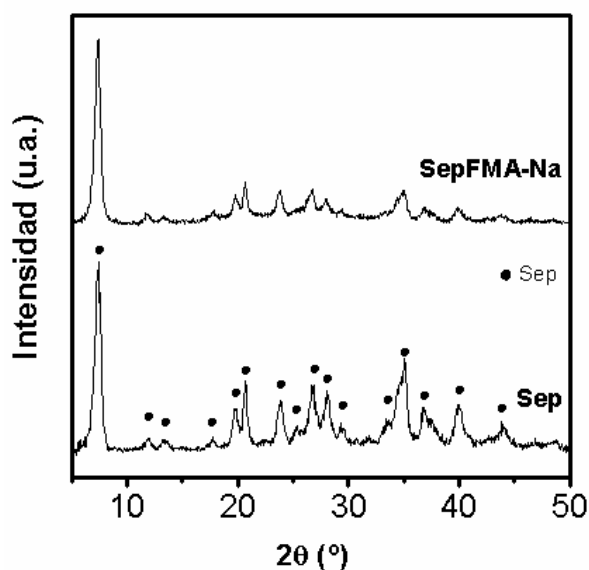


Figura 5.18. Difractogramas de rayos X de Sep y SepFMA-OM tratada con NaOH.

En la **figura 5.19** se presentan los espectros de RMN en estado sólido de ^{29}Si , ^{31}P con polarización cruzada de ^1H y de ^{27}Al de de la muestra SepFMA-OM-Na. Adicionalmente se muestran los espectros del la muestra SepFMA-OM para facilitar la interpretación.

En cuanto a las señales de ^{29}Si , se observa cómo, aparecen tres señales poco definidas y bastante asimétricas a desplazamientos químicos de -92.4, -94.8 y -97.9 ppm. En el caso de la muestra que no contiene sodio, el espectro mostraba tres señales bien definidas correspondientes a 3 de los 4 tipos de Si que se recogen en la bibliografía. En el caso de la muestra precipitada con NaOH, presenta hombros, que indican que en este caso la sepiolita se ha visto más afectada por el tratamiento químico que en el caso anterior.

En el caso de las señales de ^{31}P con polarización cruzada, se puede observar cómo, en el caso de la síntesis realizada con NaOH, no aparece ninguna señal definida que indique la presencia de grupos ácidos como ocurre en la muestra SepFMA-OM descrita anteriormente.

Por último, las señales de ^{27}Al coinciden para ambas muestras indicando la presencia de diferentes átomos de aluminio situados en diferentes entornos (que se deriva de la baja cristalinidad del fosfato) como se comentó para el caso de SepFMA-OM.

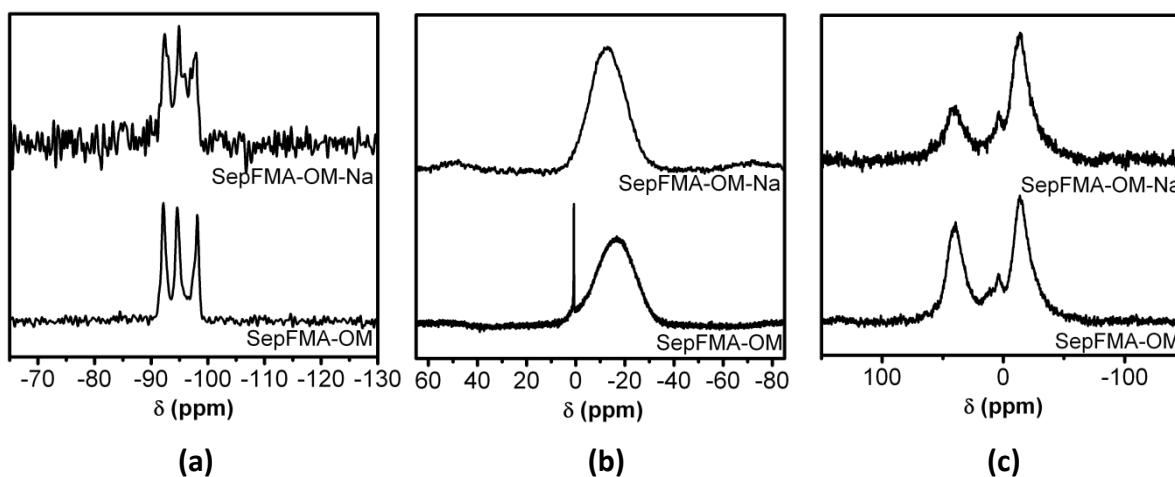


Figura 5.19. Espectros de RMN en estado sólido de las muestras SepFMA-OM y SepFMA-OM-Na. (a) ^{29}Si , (b) $\text{CP-}^{31}\text{P}$ y (c) ^{27}Al . Las bandas de resonancia laterales se encuentran marcadas con un *.

En las micrografías obtenidas mediante MET de la muestra SepFMA-OM-Na (**Fig. 5.20**) se observa cómo, en este caso, las fibras también se encuentran recubiertas por las nanopartículas de fosfato, aunque las nanopartículas parecen encontrarse más aglomeradas (**Fig. 5.20a**). A pesar de la aparente mayor aglomeración de las nanopartículas de fosfato, en la **micrografía 5.20b** se puede ver cómo, al igual que ocurriese para el fosfato soportado empleando como agente precipitante el NH_4OH , también se observa que las nanopartículas, que tienen un diámetro en torno a 70 nm, están formadas en realidad por nanodominios con diámetros alrededor de 10-20 nm.

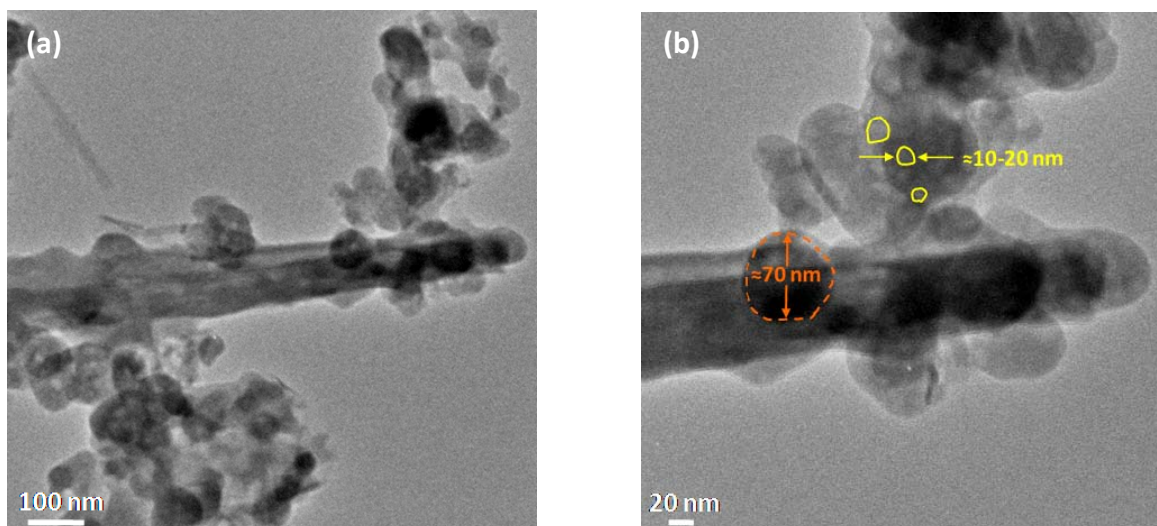


Figura 5.20. Micrográficas MET del compuesto SepFMA-OM-Na. (a) Visión de las fibras de sepiolita recubiertas por las nanopartículas de fosfato. (b) Detalle de las nanopartículas de fosfato formando agregados de nanopartículas.

Con el fin de ver cómo evoluciona la muestra precipitada con NaOH, en la **figura 5.21** se muestran las curvas de ATD y las variaciones de área con la temperatura, junto con las imágenes obtenidas a 1240 °C mediante microscopía de calefacción de la muestra SepFMA-OM-Na en comparación con la muestra sintetizada con NH_4OH (SepFMA-OM). Los ATDs de ambas muestras (**Fig. 5.21a**) son similares, presentando, en los dos casos, los picos correspondientes a los procesos de deshidratación y cristalización de la sepiolita y del fosfato comentados anteriormente (**Fig. 5. 11**). Tanto el pico de condensación del fosfato ($\approx 360^\circ\text{C}$) como el de cristalización de la fase esteatita ($\approx 800^\circ\text{C}$) aparecen a temperaturas unos grados por debajo de la muestra SepFMA-OM. El hecho de que los procesos se aceleren se atribuye a la pequeña cantidad de fase líquida de fosfato sódico que se va formando durante el calentamiento, como se discutió utilizando el diagrama de fases apropiado de la **figura 5.17**.

La variación del área frente a la temperatura de la **figura 5.21b** muestra cómo el compuesto sepiolita-fosfato empleando NaOH como agente precipitante comienza a contraer de forma acusada a partir de 800 °C. En torno a 1240 °C la pieza funde, como se observa en la fotografía adjunta. En el caso de la muestra sintetizada con NH_4OH , que empieza a contraer también en torno a 800 °C, sufre una ralentización del proceso de

contracción hasta unos 950 °C, donde vuelve a contraer. A 1240 °C, en este caso la muestra, a pesar de haber contraído un 80 %, no funde. Tanto el hecho de que funda la muestra, como el de que no se frene la contracción, como ocurre en el caso de la muestra sin Na, se atribuye a que el Na forma la cantidad de fase líquida suficiente como para ayudar al proceso de contracción del material, que finalmente termina deformando. A la temperatura establecida como temperatura de trabajo del material en presencia de fuego, en torno a 1000 °C, se observa como la muestra con sodio contrae más de un 50 % en comparación con la muestra que no contiene el alcalino, en la cual la contracción no llega al 25 %. El hecho de que se produzca un cambio dimensional tan importante puede traer problemas en el composite final y es un dato que precisa ser tenido en cuenta para este tipo de aplicaciones ignifugas.

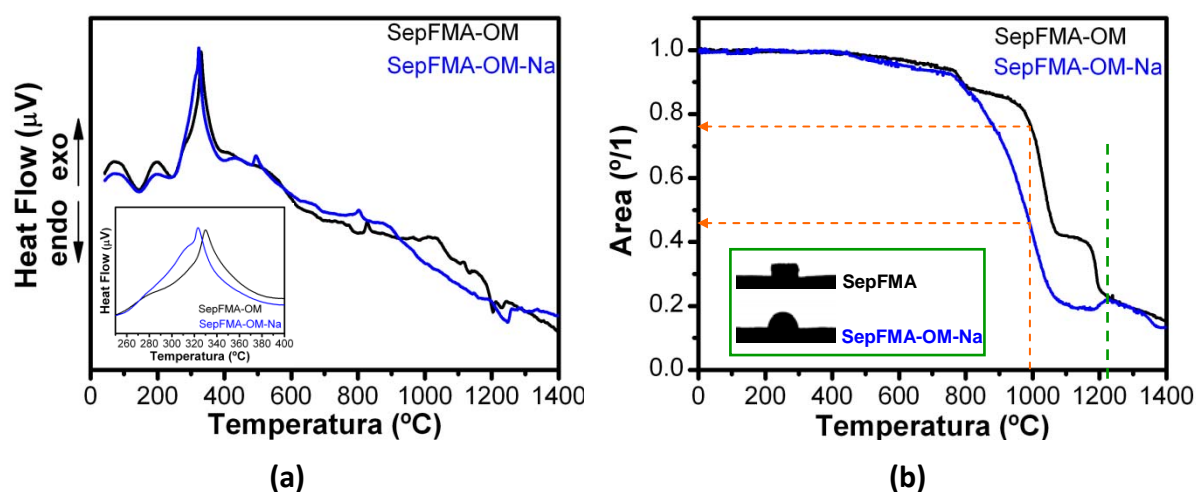


Figura 5.21. (a) Curvas de ATD de las muestras SepFMA y SepFMA-Na. (b) Variación del área con la temperatura y fotografías obtenidas mediante microscopía de calefacción a 1240 °C de las muestras SepFMA-OM y SepFMA-OM-Na.

Mediante DRX también se encontraron diferencias significativas en la evolución térmica de los fosfatos soportados sobre sepiolita (**Fig. 5.22**). A 600 °C, los picos presentes corresponden al silicato procedente de la arcilla y se empiezan a ver también los picos correspondientes al otofosfato de aluminio, al igual que ocurriese en el caso de la muestra sintetizada con NH_4OH . A 900 °C, mientras que en el caso de la precipitación con NH_4OH se obtiene un precursor que a alta temperatura contiene fosfato de magnesio y

de aluminio cristalinos, el empleo del NaOH provoca la que la única fase distinguible mediante DRX sea el ortofosfato de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) y además parece impedir la cristalización del fosfato de aluminio. El fosfato de aluminio amorfo debe estar incluido en la banda ancha que presenta el espectro a 900 °C.

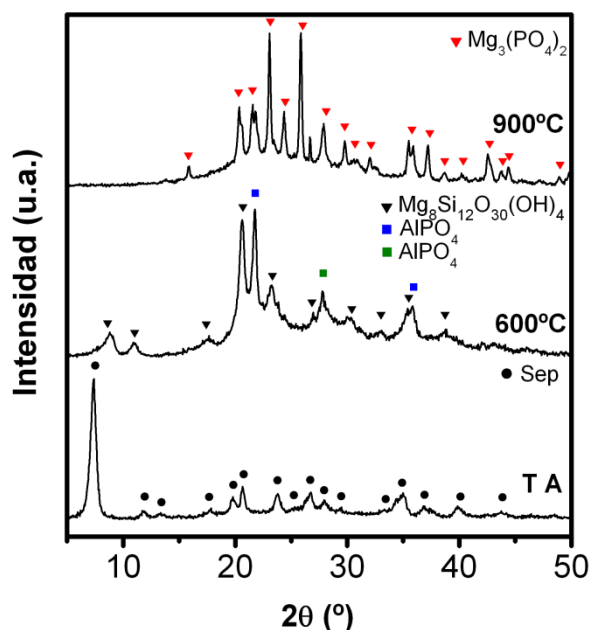


Figura 5.22. Difractogramas de rayos X de SepFMA-OM-Na de síntesis a temperatura ambiente (TA) y de los productos tratados térmicamente a 600 y 900 °C.

Fijándonos en los espectros de RMN de ^{31}P y ^{27}Al de la muestra calcinada a 900 °C (**Fig. 5.23**) se puede observar cómo, mientras que en el caso de la síntesis con NH_4OH aparecían dos señales muy definidas de P correspondientes a los dos fosfatos metálicos, el empleo del NaOH parece favorecer la formación del fosfato de magnesio frente al de aluminio. En este caso, la señal situada en torno a -28 ppm apenas se aprecia mientras que la señal centrada a -0.5 ppm está bien definida debido a la cristalinidad del fosfato de magnesio formado.

En cuanto a las señales de ^{27}Al , una de ellas aparece a 40 ppm, desplazamiento que coincide con la señal que aparece para la muestra SepFMA. Esta señal se atribuye al ortofosfato de aluminio (AlPO_4). Además, aparece una señal ancha, en torno a 55 ppm, la

cual corresponde al Al^{3+} en entornos tetraédricos y que se atribuye a la presencia de aluminio en la fase líquida.

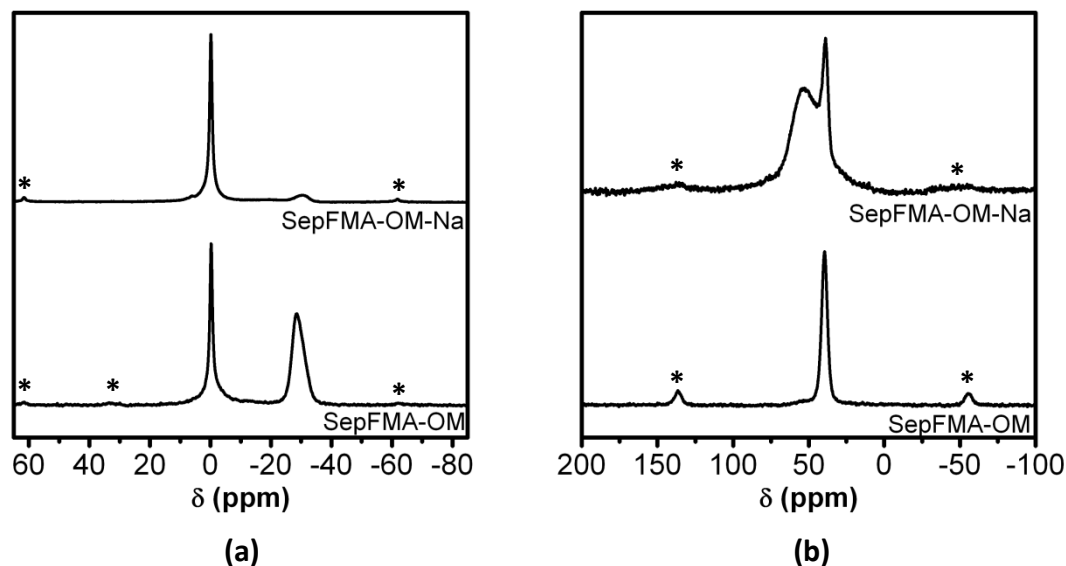


Figura 5.23. Espectros de RMN de las muestras SepFMA-OM y SepFMA-OM-Na calcinadas a 900°C. (a) ^{31}P . (b) ^{27}Al . Las bandas de resonancia laterales se encuentran marcadas con un *.

La interpretación del espectro de ^{31}P parece indicar que mayoritariamente se forma el fosfato de magnesio. Los resultados del análisis químico realizado al compuesto mostraron que en la composición sí existe una importante presencia de fósforo y de aluminio y que, además, los porcentajes son del orden de los observados para la muestra precipitada con hidróxido amónico. Por lo tanto, pese a que aparentemente no se observe la presencia de fosfato de aluminio en el compuesto SepFMA-OM-Na por RMN este compuesto debe existir. Debido a que tiene que haber alguna señal que corresponda a fosfato de aluminio, además de la pequeña señal observada a -28 ppm, se procedió a deconvolucionar las señales del espectro de RMN en estado sólido de ^{31}P de la muestra SepFMA-OM-Na. El resultado de la deconvolución se presenta en la **figura 5.24**. Como se puede observar, la señal situada a -0.5 ppm debe estar formada por dos contribuciones. La primera de ellas corresponde con la señal del ortofosfato de magnesio cristalino, de ahí que sea una señal con una anchura pequeña. Junto con esta señal, se encuentra otra señal muy ancha, centrada en el mismo desplazamiento químico, que se corresponde con

el fosfato de aluminio amorfo. Esta señal, estaría a su vez asociada con la señal de ^{27}Al centrada en 55 ppm mostrada en la **figura 5.23**.

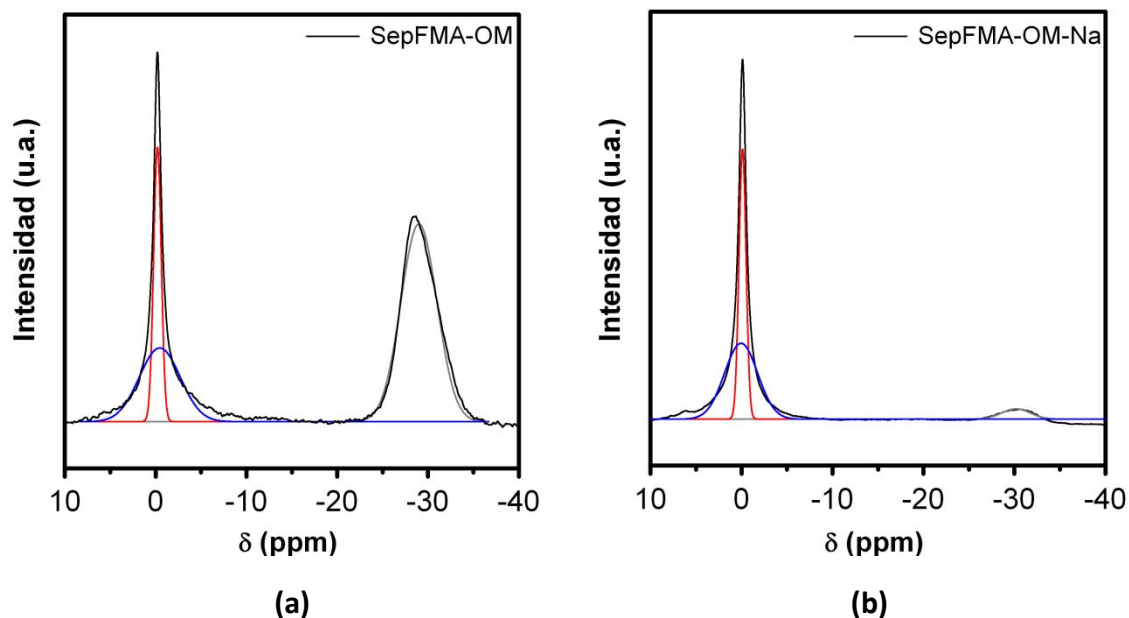


Figura 5.24. Deconvolución de las señales de RMN de ^{31}P de las muestras SepFMA-OM (a) y SepFMA-OM-Na (b)

La confirmación de la presencia de la fase líquida se obtiene también de la microscopía de transmisión. En la **figura 5.25** se presenta la micrografía de la muestra SepFMA-OM-Na calcinada a 900 °C. Al igual que ocurriese con las muestras sintetizadas con NH_4OH , en este caso también se distinguen las fibras envueltas por un recubrimiento de fosfato (A). Por otro lado, se puede distinguir una gran cantidad de fase líquida que moja la estructura, debido a la presencia del sodio (B).

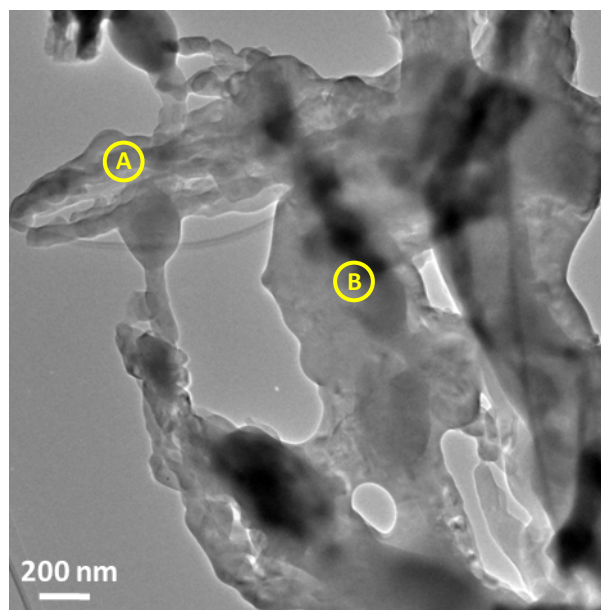


Figura 5.25. Micrografía MET de la muestra SepFMA-OM-Na calcinada a 900 °C. La zona A muestra las fibras recubiertas por fosfato y la zona B la fase líquida que moja la estructura.

Como se ha visto en el desarrollo de este capítulo, la síntesis heterogénea de fosfatos ácidos de aluminio sobre sepiolita favorece el control de la dispersión y del tamaño de partícula. Estas nanopartículas de fosfato se comportan térmicamente de manera diferente si se comparan con las que se obtienen mediante síntesis homogénea. Mientras que en el caso de la síntesis homogénea el fosfato evoluciona hacia la formación de AlPO_4 y $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, en este caso no se observa la formación del fosfato cíclico. Además, parte del fosfato reacciona con el Mg^{2+} lixiviado de la arcilla, formando un fosfato de magnesio, que como se verá en el siguiente capítulo, no parece interferir en las propiedades finales del material. El hecho de que no se forme el metafosfato de aluminio, parece indicar que al estar las partículas soportadas a lo largo de las fibras, no se favorece la formación de ciclos de tres unidades de fosfato, mientras que sí se ve favorecida la polimerización del fosfato de manera lineal, lo que daría lugar, en general, a cadenas monodimensionales de fosfato mediante la reacción de condensación. De ahí se explica que, mediante DRX, se observe la fase AlPO_4 , que correspondería a fosfato de aluminio en el cual, las unidades tetraédricas discretas de PO_4^{3-} compartirían vértices con otras unidades discretas del mismo tipo y las cargas serían compensadas por los cationes Al^{3+} .

La presencia de los grupos OH ácidos del precursor de fosfato, favorecería entonces la formación de las cadenas poliméricas mediante las reacciones de condensación.

Teniendo en cuenta los productos de solubilidad del AlPO_4 y del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ que son 9.84×10^{-21} y 1.04×10^{-24} respectivamente, la formación del fosfato de magnesio estaría favorecida frente a la del de aluminio. Esta sería la razón por la cual, pese a haber mayor cantidad de iones Al^{3+} en disolución que de Mg^{2+} lixiviados, se produzca la precipitación del fosfato de magnesio. La precipitación de este fosfato se produce en ambos casos, como se ha observado mediante RMN en estado sólido. La diferencia fundamental se ha encontrado en la cristalinidad de los fosfatos en las muestras calcinadas. La presencia de sodio, en el caso de la muestra SepFMA-OM-Na, favorece la cristalización del ortofosfato de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), dificultando que ocurra en la muestra precipitada con hidróxido amónico. La precipitación con NH_4OH favorece, por el contrario, la cristalización del ortofosfato de aluminio (AlPO_4).

En cuanto a la síntesis con NaOH se ha visto como en este caso también se consigue la dispersión de las nanopartículas sobre las fibras de sepiolita y el control de su tamaño y, al igual que en el caso de la muestra sintetizada con NH_4OH , están formadas por nanodominios de menos tamaño. En este caso, la cantidad de fase líquida generada durante el tratamiento térmico acelera la contracción de la muestra, con los consiguientes problemas que se pueden dar al incorporarse dentro de un material compuesto. Además, como se ha mencionado, el NaOH favorece la cristalización del ortofosfato de magnesio y dificulta la del ortofosfato de aluminio.

5.5. Formación del recubrimiento cerámico de fosfato de aluminio sobre la sepiolita.

La microscopía electrónica de transmisión ha permitido observar cómo los agregados de nanopartículas precipitan, de forma bastante dispersa, sobre las fibras de sepiolita (**Fig 5.10**). El fosfato ácido soportado sobre la sepiolita evoluciona con la temperatura hacia la formación de un recubrimiento cerámico sobre las fibras. Este recubrimiento de fosfato permite también la conexión entre fibras dando lugar a una

estructura tridimensional de sepiolita-fosfato (**Fig. 5.16**). En la **figura 5.26** se presentan las micrografías de estos dos estados (**Fig. 5.26a**) y un esquema simplificado de los mismos (**Fig. 5.26b**). Los agregados nanoparticulados de fosfato soportados sobre las fibras de sepiolita evolucionan con la temperatura para formar un recubrimiento cerámico de fosfato.

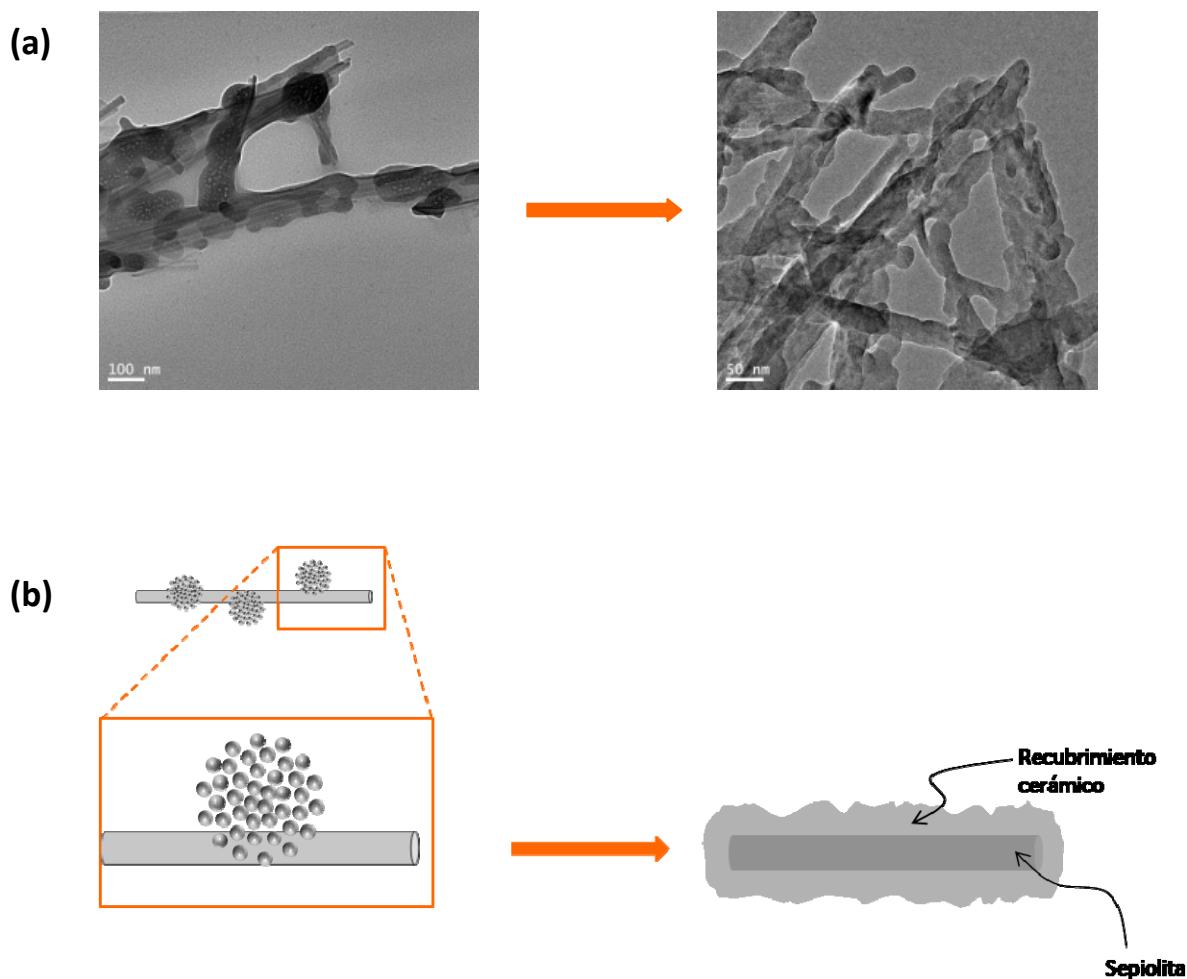


Figura 5.26. (a) Micrografías que muestran la evolución del compuesto de sepiolita-fosfato con el tratamiento térmico. (b) Esquema simplificado de formación del recubrimiento cerámico de fosfato de aluminio sobre las fibras de sepiolita.

Como se ha podido observar en las micrografías de los compuestos sintetizados SepFMA-OM y SepFMA-OM-Na (**Fig. 5.10 y 5.20**) los agregados de nanopartículas no se encuentran distribuidos de manera uniforme sobre las fibras de sepiolita. En las micrografías que corresponden a los productos calcinados (**Fig. 5.16 y 5.25**) se observa

que el recubrimiento formado sí es bastante uniforme y en ambos casos se encuentra distribuido por toda la muestra. En el caso del compuesto sintetizado con Na, la estructura de sepiolita-fosfato está acompañada por gran cantidad de fase líquida.

Los fenómenos que ocurren en nanopartículas depositadas sobre soportes llevan siendo estudiados bastante tiempo principalmente en metales^[13–16].

El fenómeno de difusión se puede definir como el mecanismo mediante el cual la materia puede ser transportada a través de la materia. Si este fenómeno se produce en superficie, la difusión será entonces superficial. En estado sólido este proceso se complica con respecto a los que ocurren en estado gas o líquido, debido a que los enlaces restringen fuertemente el movimiento y sólo las vibraciones térmicas permiten que los átomos se muevan. El coeficiente de difusión viene determinado por la siguiente ecuación:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \quad (5)$$

donde D es la difusividad expresada en m^2/s , D_0 una constante de proporcionalidad, E_{act} es la energía de activación necesaria para producir el movimiento de un mol de átomos, R es la constante de los gases y T la temperatura. Según esta ecuación, a medida que aumenta la temperatura lo hace también la energía térmica de los átomos y con ello la probabilidad de movimiento.

En el caso que nos ocupa, por tanto, la migración de las partículas de fosfato sobre el soporte estaría facilitada al aumentar la temperatura del sistema y podrían empezar a migrar las nanopartículas que se encuentran en contacto con el soporte debido a la agitación térmica.

A medida que la temperatura sigue aumentando la migración sigue produciéndose asistida por la fase líquida que se va formando. Tal y como se presentó en la **figura 5.17**, en el sistema binario $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ aparece un eutéctico a 490 °C. Debido a ello, a medida

que aumenta la temperatura va aumentando la cantidad de fase líquida presente en la muestra. Esta fase líquida, moja la superficie de la sepiolita y asiste, por tanto, la migración de las nanopartículas a lo largo de las fibras. En este sentido, la migración estaría producida por procesos de difusión que adicionalmente son ayudados por la presencia de fundido.

La muestra SepFMA-OM-Na contiene mayor cantidad de sodio que la muestra SepFMA-OM. Esto implica que la cantidad de fase líquida sea mayor en el primer caso y que la migración se vea favorecida.

Este proceso de coalescencia asistida por la fase líquida se ha observado mediante MET. En la **figura 5.27** se presentan cuatro micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de la muestra SepFMA-OM-Na calcinada a 600 °C. En la primera de ellas (a) se presenta una micrografía general del fosfato soportado sobre la sepiolita. En la micrografía (b) Un detalle de la zona marcada en la imagen (a) en la que ya se distingue la fase líquida y las nanopartículas. Acercándonos más a la zona (imagen (c)) se observan las nanopartículas, de diferentes tamaños. La diferencia de tamaños se deriva de la coalescencia que se está produciendo entre ellas. Además, se observa como estas nanopartículas se encuentran embebidas en la fase líquida que asiste al proceso. Por último, en la micrografía (d) se observan tanto algunas nanopartículas que no han acabado de unirse como una fibra que ya se encuentra recubierta. Debido a que el proceso es dinámico, se pueden diferenciar diferentes estadios del proceso.

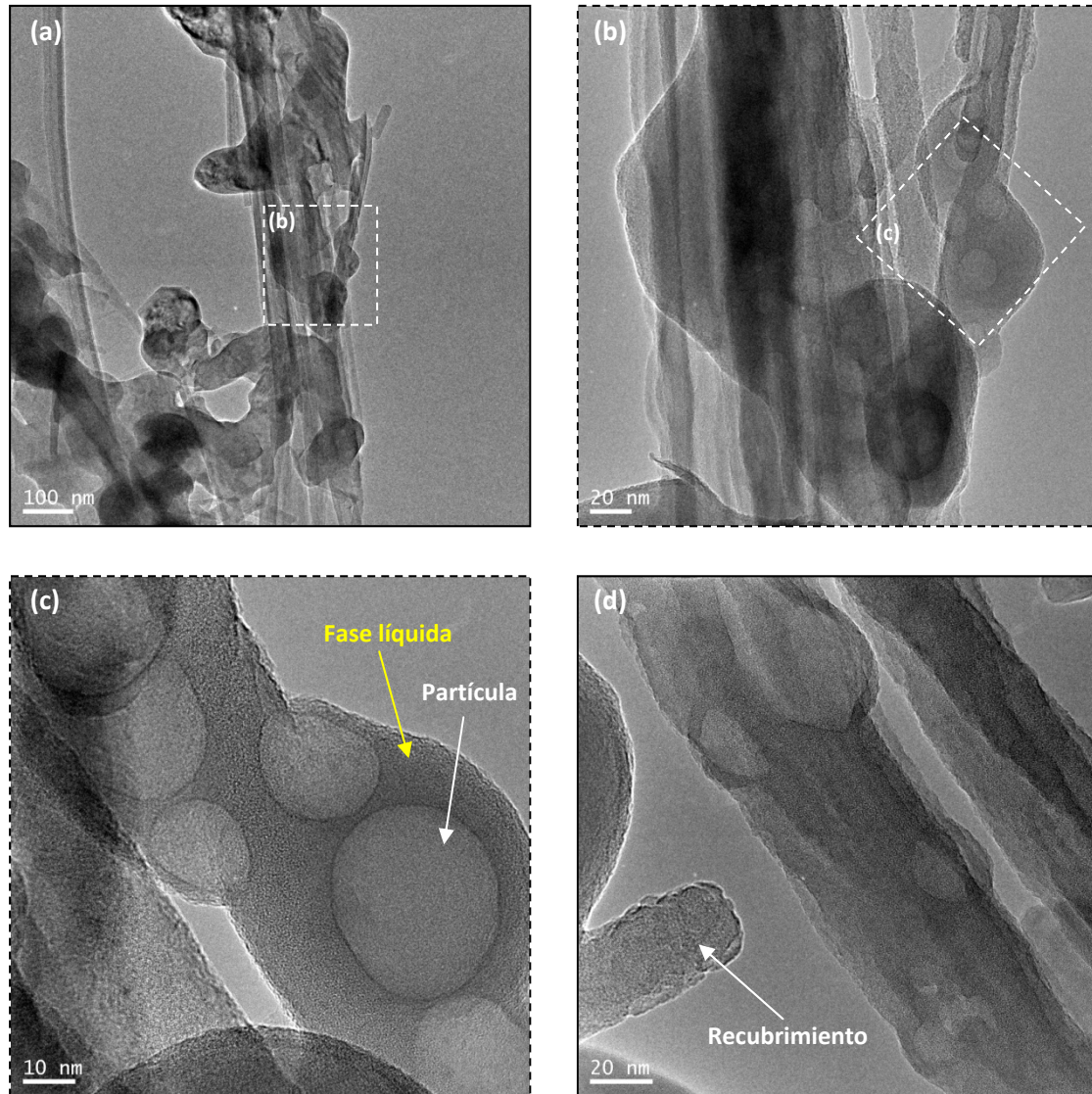


Figura 5.27. Micrografías obtenidas mediante MEB del compuesto SepFMA-OM-Na calcinado a 600°C. a) Aspecto general del compuesto. b) y c) Ampliaciones en las que se observa la fase líquida formada y las nanopartículas de fosfato. d) Diferentes estadios del proceso de recubrimiento.

Pero para que esta difusión superficial tenga lugar, las partículas tienen que estar sobre el soporte. Como se ha visto a lo largo del capítulo, los agregados de nanopartículas precipitan sobre las fibras pero no de una manera uniforme sobre todo el material.

Los tamaños de agregado de nanopartículas se estimaron, como se ha mostrado, en el entorno de los 70 nm con nanopartículas primarias de tamaños inferiores a los 10 nm.

Teniendo en cuenta que el espesor del recubrimiento formado es inferior a 20 nm, la posibilidad de que se produzca la coalescencia de los agregados de nanopartículas con otros agregados queda descartada. Según esta hipótesis, los agregados deben ir rompiéndose para que se vaya produciendo la migración por la superficie de las fibras, mediante difusión asistida por la fase líquida formada.

Como se ha comentado, estos fenómenos de migración y coalescencia han sido estudiados en metales soportados y se basan, en general en procesos de Ostwald ripening^[14–17], en los cuales se aplica este proceso de difusión de las especies atómicas desde las partículas más pequeñas hacia las de mayor tamaño en sistemas de crecimiento de partículas en un sustrato.

En general, se asume que el fenómeno de coalescencia se produce en el momento en el cual las dos partículas entran en contacto, pero hay estudios que demuestran que antes de que se produzca esta coalescencia, se produce la migración de las partículas^[18]. Las partículas tienden a migrar hacia otra que posean mayor superficie, de este modo se disminuye la energía de la partícula pequeña, estabilizándose el sistema. En este caso, la rotura de los agregados y la migración de las partículas primarias hacia la superficie también se atribuyen a la agitación térmica y a la fase líquida formada.

Como se recogió en los resultados del análisis químico realizado a las muestras precipitadas con NaOH, la cantidad de Na presente implica que se forme demasiada fase líquida que termina mojando todo el sistema. En cambio, la cantidad de alcalinos presentes en la muestra en la que se emplea NH₄OH como agente precipitante, proveniente únicamente de la sepiolita, es suficiente como para formar una cantidad de fase líquida que facilita el proceso de formación del recubrimiento cerámico.

En la **figura 5.28** se presenta un esquema simplificado del modelo que se propone para la formación del recubrimiento cerámico de fosfato sobre la sepiolita durante el tratamiento térmico. Una vez que los agregados se encuentran soportados sobre la

sepiolita **(A)**, éstos tienden a irse extendiendo debido a la agitación térmica provocada por la temperatura y con ayuda de la fase líquida. Esta fase líquida que se va formando asiste la migración de las nanopartículas primarias a lo largo de las fibras **(B)**. Posteriormente, las nanopartículas de fosfato van coalesciendo **(C)** y se forma, de este modo, el recubrimiento cerámico de fosfato de aluminio **(D)**.

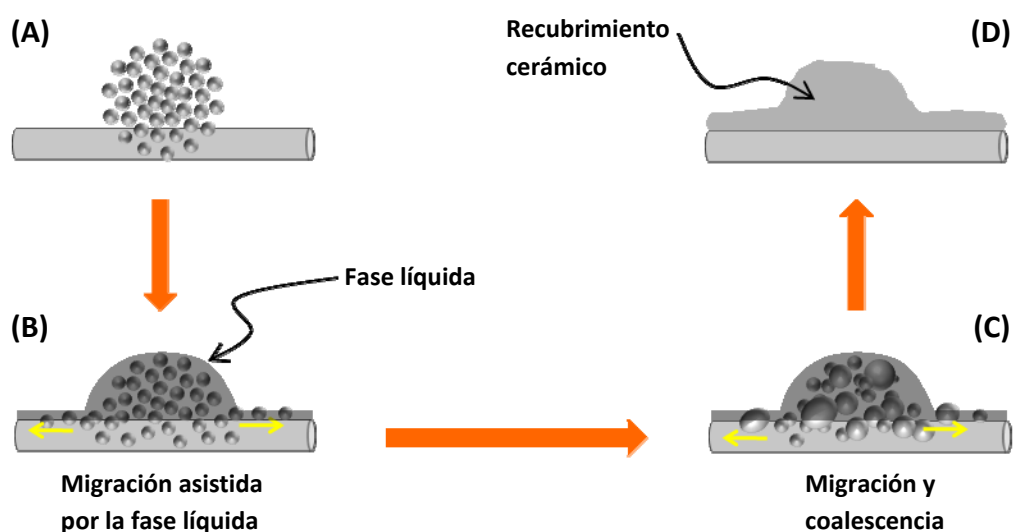


Figura 5.28. Esquema simplificado del modelo que se propone para la formación del recubrimiento cerámico de fosfato sobre la sepiolita durante el tratamiento térmico.

5.6. Comportamiento termomecánico del fosfato soportado sobre sepiolita.

Con el fin de determinar la resistencia del material obtenido tras ser tratado térmicamente, el fosfato soportado sintetizado con NH_4OH se compactó y se trató a 500 y 900 °C durante 5 min. A continuación se determinó la fuerza a rotura de las cenizas. Como muestra de referencia se empleó la sepiolita de partida. En la **tabla 5.3** se presentan los resultados obtenidos.

Como se puede observar, las cenizas resultantes de fosfato soportado presentan una resistencia de un grado de magnitud mayor que la sepiolita de partida, pasando de valores de 5 Kg/cm^2 para la sepiolita de referencia a valores de 49 Kg/cm^2 para el fosfato

soportado. Incluso a temperaturas más bajas de calcinación, de 500 °C se obtiene una pieza que también supera en resistencia a la sepiolita de partida.

Tabla 5.3. Fuerza necesaria para romper las cenizas resultantes después de tratamiento térmico.

Sepiolita (% en peso)	SepFMA (% en peso)	Temp. tratamiento térmico (°C)	Fuerza rotura cenizas (Kg/cm²)
100	-	900	5
-	100	500	21
-	100	900	49

En la **figura 5.29** se presentan las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de la superficie de rotura de las probetas de SepFMA calcinadas a 500 y 900°C respectivamente. Como se puede observar, en ambos casos se observan las fibras de sepiolita recubiertas por la estructura condensada de fosfato de aluminio que se caracterizan por presentar conectividad entre las fibras, como se observó en la **figura 5.16**). Este entrecruzamiento explicaría el incremento en la resistencia mecánica de las probetas.

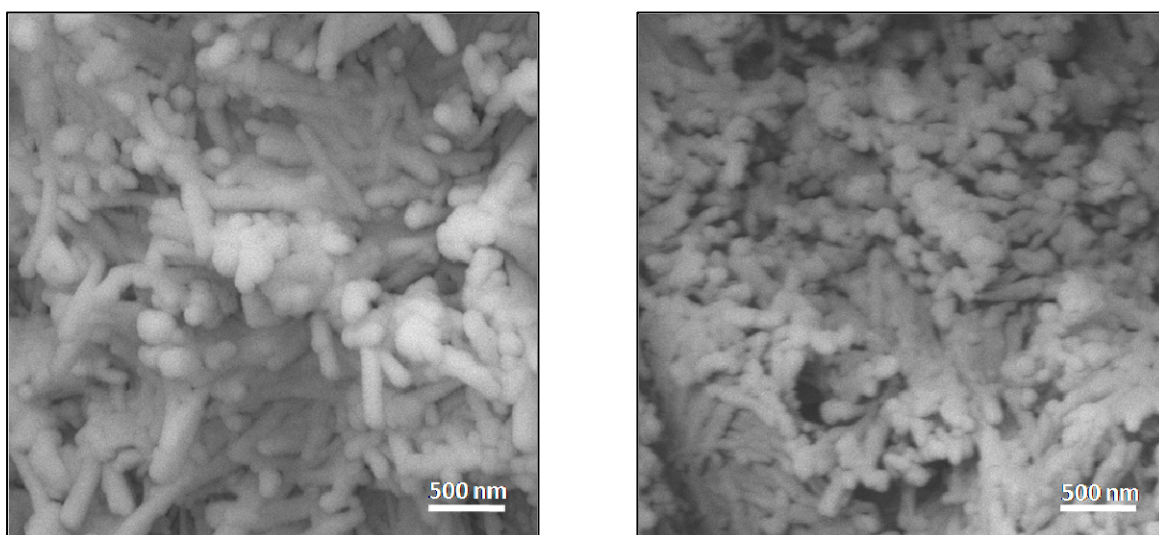


Figura 5.29. Micrografías obtenidas mediante MEB de la superficie de rotura de las probetas SepFMA tratadas térmicamente a 500 °C (a) y 900 °C (b).

Este ensayo indica que en principio el fosfato soportado podría producir mejoras en la consistencia de los residuos formados durante la exposición al fuego en el material compuesto

5.7. Consideraciones parciales.

Se ha desarrollado un método de obtención de nanopartículas de fosfato ácido de aluminio sobre fibras de sepiolita mediante un método sencillo y económico como es la precipitación química.

El empleo de la síntesis heterogénea elimina el principal problema que presentan las nanopartículas, como es la elevada aglomeración, produciendo nanopartículas dispersas, incluso en monocapa, sobre las fibras inorgánicas. Además, de esta manera se consigue disminuir el tamaño de partícula. Al igual que en el caso de las nanopartículas sintetizadas de forma homogénea, en este caso las partículas también se encuentran formadas por nanodominios de pequeño tamaño.

El empleo de la sepiolita como soporte, implica la formación de fosfato de magnesio debida a la lixiviación del Mg^{2+} de la estructura de la sepiolita.

Durante el tratamiento térmico, el fosfato forma un recubrimiento uniforme sobre la sepiolita, viéndose esta polimerización favorecida por los grupos ácidos presentes en el fosfato. Además, las fibras recubiertas forman estructuras tridimensionales entre ellas mediante uniones de fosfato.

El agente precipitante afecta de manera importante al producto obtenido. Mientras que el NH_4OH favorece la cristalización del fosfato de aluminio, el empleo del $NaOH$ favorece la cristalización del fosfato de magnesio y parece impedir la del de aluminio. Además, el Na forma fosfatos con bajo punto de fusión que provocan la formación de mayor porcentaje de fase líquida durante el tratamiento térmico.

El mecanismo mediante el cual se forma el recubrimiento cerámico sobre la sepiolita se propone como un proceso de migración-coalescencia de las nanopartículas de fosfato sobre la sepiolita asistida por fase líquida.

5.8. Bibliografía.

- [1] P. Jaquotot, A. Campillo, J.J. Reinoso, J.J. Romero, M.A. Bengochea, A. Esteban-Cubillo, J. Santarén, E. Aguilar, R. Pina, C. Pecharroman, J.S. Moya & J.F. Fernández "Development of nanostructured multifunctional glazes." *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, [48] 2 95-98 **2009**
- [2] F.B. Martí, S.A. Jimeno, F.L. Conde & J.H. Méndez "QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA." **2007**
- [3] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas & J.R. Ruiz "Characterization of Spanish sepiolites by high-resolution solid-state NMR." *Solid state nuclear magnetic resonance*, [8] 4 251-6 **1997**
- [4] J. Anderson, S. Falconer & M. Galán-Fereres "Ni/sepiolite hydrogenation catalysts Part 1: Precursor-support interaction and nature of exposed metal surfaces." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [53] 14 2627-2639 **1997**
- [5] J. Egan "Mapping aluminum/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses." *Journal of Non-Crystalline Solids*, [261] 1-3 115-126 **2000**
- [6] R. Frost "Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites." *Thermochimica Acta*, [397] 1-2 119-128 **2003**
- [7] C. Che, T.D. Glotch, D.L. Bish, J.R. Michalski & W. Xu "Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals." *Journal of Geophysical Research*, [116] E5 1-23 **2011**
- [8] A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J. Moya, M. Barba & C. Pecharroman "The role of magnesium on the stability of crystalline sepiolite structure." *Journal of the European Ceramic Society*, [28] 9 1763-1768 **2008**
- [9] M. Sadiq, M. Bensitel, C. Lamonier & J. Leglise "Influence of the nature of precipitating basic agent on the synthesis of catalytic magnesium phosphate materials." *Solid State Sciences*, [10] 4 434-437 **2008**
- [10] G.W. Morey & E. Ingerson "System $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$." *American Journal of Science*, [242] 1 1-6 **1944**

- [11] I.B. Markina & N.K. Voskresenskaya "System $(\text{NaPO}_3)_3\text{-Na}_3\text{PO}_4$." *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, [14] 8 1188-1192 **1969**
- [12] M.T. Averbuch-Pouchot & A. Durif "Crystal Chemistry of Oligophosphates." *Annual Review of Materials Science*, [21] 65-92 **1991**
- [13] P. Wynblatt & N.A. Gjosteis "SUPPORTED METAL CRYSTALLITES."
- [14] F. Behafarid & B. Roldan Cuenya "Coarsening phenomena of metal nanoparticles and the influence of the support pre-treatment: Pt/TiO₂ (110)." *Surface Science*, [606] 11-12 908-918 **2012**
- [15] G. Rosenfeld, K. Morgenstern, M. Esser & G. Comsa "Dynamics and stability of nanostructures on metal surfaces." *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, [69] 5 489-496 **1999**
- [16] N. Bartelt, W. Theis & R. Tromp "Ostwald ripening of two-dimensional islands on Si (001)." *Physical review. B, Condensed matter*, [54] 16 11741-11751 **1996**
- [17] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman & M.H. Grabow "Clustering on surfaces." *Surface Science Reports*, [16] 8 377-463 **1992**
- [18] A.R.S. Gautam & J.M. Howe "In situ TEM study of Au-Cu alloy nanoparticle migration and coalescence." *Journal of Materials Science*, [44] 2 601-607 **2008**

CAPÍTULO 6

***Incorporación del fosfato de aluminio como retardante de
llama a un material polimérico. Comportamiento
mecánico e ignífugo***

Como se vio en la introducción de este trabajo de tesis, el estudio de la optimización de la síntesis del fosfato de aluminio, así como su incorporación a un soporte, vino motivado principalmente por la necesidad de desarrollar un nuevo material con propiedades retardantes de llama para ser empleado en cables especiales contra el fuego.

En este trabajo, enmarcado en el proyecto CENIT-DOMINO, se colaboró con la empresa TOLSA en el desarrollo del fosfato ácido de aluminio soportado sobre sepiolita. Además, existió una estrecha colaboración con la Fundación CIDAUT y con la empresa General Cable a la hora de desarrollar y caracterizar los composites con sepiolita-fosfato como retardantes de llama.

En este capítulo se recogen los resultados más relevantes el empleo del material retardante de llama desarrollado en cargas poliméricas para cables.

Además, y debido a que las técnicas de caracterización comúnmente empleadas en este tipo de materiales son específicas, se explicarán brevemente para poder seguir de manera cómoda los resultados que se recogen en el capítulo.

6.1. Introducción.

Como se recoge en la introducción de esta tesis, uno de los mayores problemas que presentan los polímeros sintéticos es su elevada inflamabilidad^[1], por lo que en este sentido, uno de los ámbitos más controlados y al cual se le presta mayor atención es el relacionado con el comportamiento de estos materiales frente al fuego^[2]. Centrándonos en el recubrimiento de cables eléctricos, también se ha mencionado que éste es uno de los campos en los que se requiere que el material plástico posea carácter retardante de llama. Esto es debido a que se encuentran sometidos a valores de energía muy elevados y este hecho se traduce en calor y en la posibilidad de que se produzca su ignición^[3].

Los copolímeros de etilen-vinil acetato (EVA) son uno de los polímeros más empleados en la industria de recubrimientos de cables eléctricos. El EVA descompone mediante un mecanismo de dos pasos, mediante el cual se libera ácido acético durante el

primer paso (300-350 °C), dando lugar a un polieno insaturado. La segunda descomposición conlleva la ruptura aleatoria de las cadenas, formando especies en fase vapor como buteno y etileno (≈ 430 °C). Durante la degradación térmica, el polímero se reticula de forma rápida que parece ser un proceso autocatalítico. Estas reacciones de reticulación conducen a la formación de una capa protectora que limita el acceso del oxígeno al resto del material e impide que el combustible fluya a la fase gas^[4].

El hidróxido de aluminio (ATH) es uno de los retardantes de llama más usados tanto en formulaciones basadas en EVA como en otras poliolefinas^[5] pero implica que el nivel de carga a incorporar, para conseguir los efectos ignífugos deseados, sea del entorno del 60%, que como se comentó en el capítulo introductorio se traduce en pérdida de la flexibilidad de los productos finales, disminución de las propiedades mecánicas y en problemas durante la incorporación al material polimérico^[2]. Además de compuestos EVA/ATH en los últimos años son muchos los trabajos en los cuales se incorporan nanoarcillas, especialmente montmorillonita, a las formulaciones poliméricas^[6-8] debido a que mejoran las propiedades ignífugas de los composites.

Las importantes mejoras que se producen debido a la presencia de las arcillas en los nanocompuestos sólo son posibles cuando éstas se encuentran bien dispersas en la matriz polimérica. Por esta razón, la organomodificación de la nanoarcilla con el fin de mejorar la compatibilidad con las matrices se convierte en un proceso primordial. Por ello, en capítulo 5 se abordó la preparación de la sepiolita funcionalizada y organomodificada para la posterior preparación de los composites. Las arcillas funcionales deben ser capaces de retrasar el inicio de la llama, eliminar la producción de gotas con llama, aumentar la capacidad de autoextinción del material plástico y/o evitar la propagación de un incendio^[9].

Como se expondrá más adelante, uno de los ensayos comúnmente empleados en la caracterización de este tipo de materiales es el ensayo de cono calorimétrico, el cual permite evaluar la inflamabilidad de un material mediante la medida de diferentes parámetros. Uno de estos parámetros es el valor máximo de calor liberado. Una disminución en este valor implica una reducción de la cantidad de volátiles inflamables generados durante la degradación de la muestra, lo cual supone una importante mejora

en las propiedades ignífugas del material. Esta reducción, que según la literatura^[9-11] aumenta con el contenido de arcilla, suele estar acompañada de una mejora en la estabilidad de la capa de carbonilla formada durante el ensayo de cono calorimétrico. Esta capa protectora que se forma en la superficie del material en combustión está formada por una porción del material carbonizado (proveniente del polímero y/o materia orgánica) y otra porción del material inorgánico rico en silicio (proveniente de la arcilla). Esta capa de carbonilla actúa como barrera al calor y al transporte de productos volátiles, provocando una disminución en la velocidad de pérdida de masa y en la velocidad de liberación de calor.

Otro efecto provocado por las arcillas está relacionado con un cambio en la viscosidad del polímero durante la combustión^[11,12]. Este cambio de viscosidad se relaciona con los fenómenos de entrecruzamiento y la presencia de la arcilla en sí, los cuales actúan como puntos de anclaje y dificultan el flujo de las cadenas de polímero. Este fenómeno coincide con la desaparición del goteo.

6.2. Caracterización de las propiedades retardantes de llama de los materiales.

El comportamiento al fuego de un material polímero no puede ser evaluado completamente por la simple determinación de algunos parámetros en el laboratorio. Fuego y combustión son procesos sumamente complejos y al menos deberían tenerse en cuenta cuatro aspectos, que están interrelacionados en el proceso total de combustión. Estos aspectos son la ignición, la velocidad de propagación de la llama, la velocidad de desprendimiento de calor y la formación de humos y gases, contribuyendo todos ellos a la combustión y a los peligros asociados con el fuego.

A consecuencia de la naturaleza compleja y la poca reproducibilidad de un incendio, existen muchas técnicas para estimar la inflamabilidad de los materiales poliméricos, concentrándose cada una de ellas en ciertas características del proceso de combustión. La valoración del retardo a la llama generalmente se realiza utilizando distintos procedimientos que han sido estandarizados previamente por organismos

nacionales e internacionales. Así pues existen tres categorías diferentes de ensayos: a pequeña escala, en los que una pequeña cantidad de muestra se quema y se observa el comportamiento de la combustión; a media escala, que incluye tests en túneles y paneles radiantes y a gran escala, con experimentos que se llevan a cabo en habitaciones acondicionadas y que proporciona la mejor reproducción de una situación de fuego real. Aunque los ensayos a gran escala son los que dan resultados más representativos de un incendio, son los más caros, ya que precisan instalaciones y equipos muy específicos y además de difíciles de controlar requieren largos periodos de tiempo, por lo que los tests a pequeña y media escala son los más ampliamente utilizados.

El objetivo de los ensayos en los que se utilizan tests de laboratorio consiste en determinar si el producto o material retardante al fuego cumple ciertos requisitos para una determinada aplicación o proporciona una medida cuantitativa de la eficacia del retardante para el desarrollo de nuevos materiales resistentes al fuego.

A continuación se exponen los tres métodos más empleados en la caracterización de este tipo de materiales.

6.2.1. Índice Límite de Oxígeno (LOI Limiting Oxygen Index).

Mediante este ensayo se determina la capacidad del material a la ignición. El valor de LOI se define como la concentración mínima de O_2 en la mezcla O_2/N_2 que se requiere para mantener la combustión del material durante 3 minutos o para que se consuman 5 cm de muestra, con la misma colocada en posición vertical. Debido a que el aire contiene un 21 % de O_2 , los materiales con un índice LOI por debajo de 21 se clasifican como combustibles, mientras los que lo poseen por encima de 21 se consideran auto-extinguibles^[11]. Durante el ensayo, la probeta se introduce en una atmósfera controlada, se quema en la parte superior con una llama que es retirada una vez que ocurre la ignición de la muestra y se mide la concentración mínima de oxígeno requerida para que la probeta mantenga la llama. En la **figura 6.1** se presenta el esquema de montaje para las mediadas del LOI.

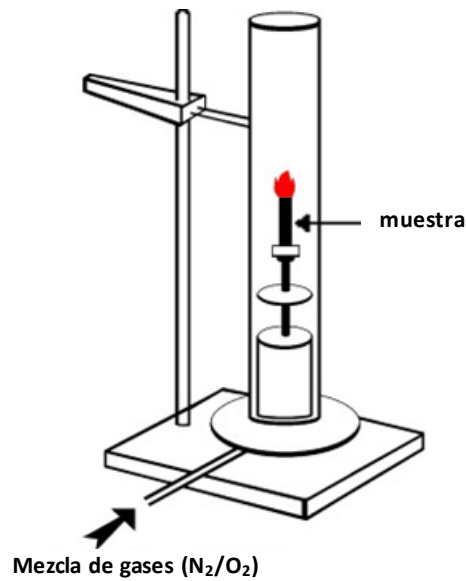


Figura 6.1. Montaje experimental para medidas del Índice Límite de Oxígeno (LOI)^[11].

6.2.2. Ensayo UL 94

Este método incluye varios ensayos aunque el que se emplea con mayor frecuencia es el UL94 V, en el cual se mide la igniciabilidad y la propagación de la llama de una muestra colocada en sentido vertical expuesta a una pequeña llama. Según este método, los materiales se clasifican comúnmente en V-0, V-1 y V-2 y esta clasificación depende del tiempo promedio de autoextinción, de la duración de una posible incandescencia después de apagarse y del eventual goteo^[13]. En la **figura 6.2** se muestra el montaje experimental para la realización del ensayo UL94 V y en la **tabla 6.1** las características de cada material según sea V 0, 1 ó 2.

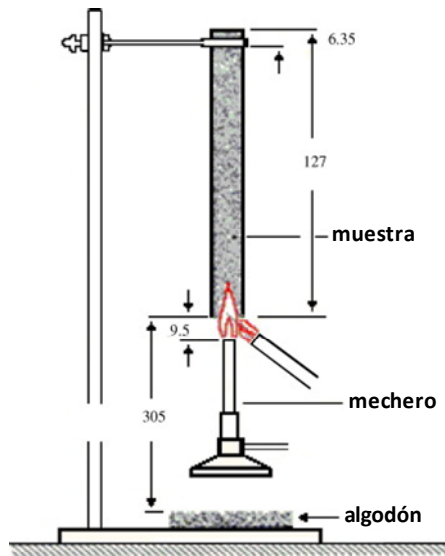


Figura 6.2. Montaje experimental para medidas UL94 V^[13].

Tabla 6.1. Clasificación de los materiales para el ensayo UL94 V^[13].

	Duración de la llama por cada muestra	Incandescencia residual	Fuego en el algodón
V-0	≤10 s	≤30 s	No
V-1	≤30 s	≤60 s	No
V-2	≤30 s	≤60 s	Sí

6.2.3. Cono calorimétrico.

El ensayo de cono calorimétrico es un ensayo a media escala desarrollado por el NIST (National Institute of Standards and Technology) que ha ganado rápidamente popularidad entre la comunidad científica. Además, también es una herramienta empleada en ingeniería de protección contra el fuego debido a que permite predecir resultados en ensayos a gran escala. El principio básico de este ensayo está basado en la medida de la disminución de la cantidad de la concentración de oxígeno en los gases de combustión de una muestra sometida a un flujo de calor (en general de 10 a 100 kW/m²)^[11].

El ensayo de cono calorimétrico permite analizar la inflamabilidad de los materiales a partir de los siguientes parámetros:

t_{ig} : Tiempo de ignición.

HRR (Heat Release Rate): Cantidad de calor liberado por unidad de tiempo y superficie.

PHRR (peak of Heat Release Rate): Valor máximo de calor liberado.

THR (Total Heat Release): Liberación total de calor.

MLR (Mass Loss Rate): Velocidad de pérdida de masa.

Además, según la configuración del aparato, puede también medir y cuantificar la salida de humos, así como la velocidad de liberación de CO/CO₂.

En la **figura 6.3** se presenta el esquema del equipo de cono calorimétrico.

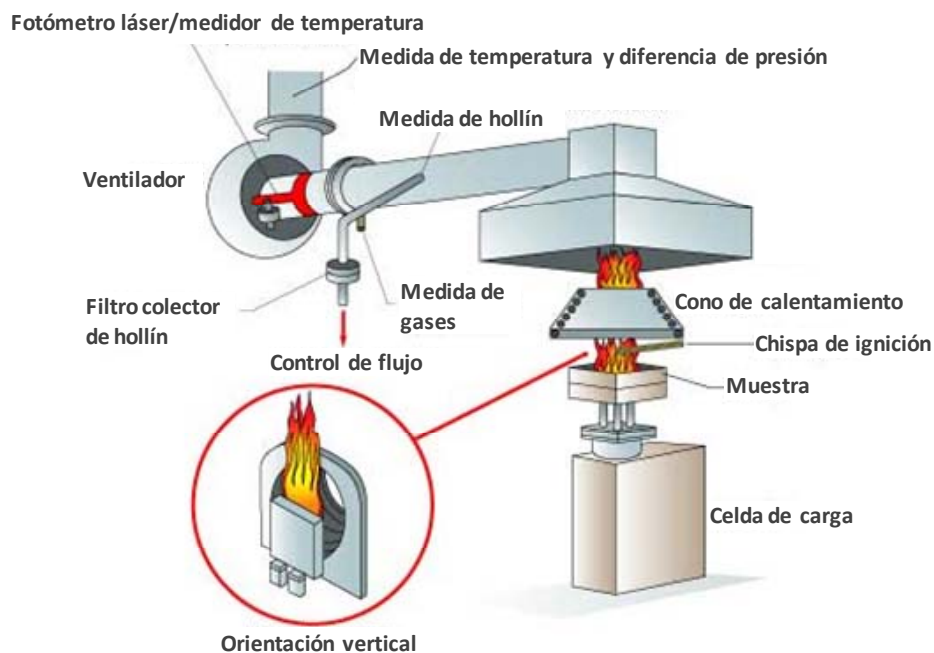


Figura 6.3. Representación esquemática del equipo empleado para la realización del ensayo de cono calorimétrico^[14].

Además de estas técnicas de caracterización específicas para ensayos de fuego, también se aplica en la caracterización de este tipo de materiales una técnica muy empleada que sí resulta más familiar, el **análisis termogravimétrico**, mediante el cual, comparando composites, se puede ver la influencia de los retardantes de llama introducidos en el composite, tanto en pérdida de peso como en los procesos que tienen lugar durante la combustión.

Por tanto, y como se ha expuesto al principio de este capítulo, se expondrán a continuación los resultados más relevantes obtenidos de la incorporación del fosfato ácido de aluminio, soportado sobre la sepiolita, a un compuesto polimérico basado en EVA. En el procedimiento experimental se presentarán los materiales empleados y la metodología seguida tanto en la preparación de los composites como las condiciones en las cuales se han caracterizado los materiales tanto térmicamente como en sus propiedades ignífugas y mecánicas.

Posteriormente, se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización de los composites desarrollados en CIDAUT y realizada en CIDAUT y GENERAL CABLE, además de la caracterización de algunas de las composiciones realizada en el ICV, tanto de los composites como de las cenizas resultantes de los ensayos de cono calorimétrico.

6.3. Procedimiento experimental.

Los materiales compuestos se han formulado principalmente en base a estos materiales:

Polímero: Polímero basado en EVA

Cargas retardantes de llama: Fosfato ácido de aluminio soportado sobre sepiolita
Hidróxido de aluminio (ATH)
Polifosfato amónico (FA)

La preparación de los composites y la medida de las propiedades mecánicas que se mostrarán en este capítulo ha sido realizada por CIDAUT. Las propiedades ignífugas han sido evaluadas por GENERAL CABLE.

El proceso de “compounding” para la obtención de estos materiales se ha realizado en una extrusora doble husillo corrotante marca Leistritz 27 G. El número de etapas utilizadas en cada formulación ha venido definido por el número de cargas que las componen.

Las propiedades mecánicas como los ensayos de tracción y determinación del módulo a diferentes porcentajes de deformación se han determinado a partir del material obtenido en una extrusora Brabender AEV 331 con cabezal tubular. Las temperaturas utilizadas han sido de 150 °C en la zona de la alimentación y 160 °C en la zona del cabezal. Los ensayos de Límite del Índice de Oxígeno (LOI) se han realizado a partir de placas de 3 mm obtenidas mediante moldeo por compresión a 150 °C durante 3 min, de las cuales se han troquelado probetas con las medidas normalizadas para el ensayo. También se han realizado medidas de Cono Calorimétrico empleando un flujo de calor de 50 kW/m² y utilizado igualmente probetas normalizadas para dicho ensayo. Con este ensayo también se ha estudiado la estabilidad de la capa de carbonilla formada en el material después de someterlo al proceso de combustión.

6.4. Resultados y discusión.

Como se vio en el capítulo 5, el fosfato soportado sobre sepiolita forma una estructura tridimensional al ser sometido a un tratamiento térmico, la cual parece tener buena consistencia mecánica si se compara con la sepiolita. En este sentido, todo parece indicar que este material sepiolita-fosfato podría mejorar las propiedades frente al fuego de un material compuesto.

El bloque de resultados se ha dividido en dos partes. La primera de ella persigue evaluar el comportamiento del fosfato soportado como aditivo retardante de llama. Por un lado se evalúa el carácter retardante del fosfato soportado sintetizado en el capítulo 5

en un compuesto basado en EVA. Posteriormente se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de nanocompuestos que contienen fosfato soportado y ATH y, por último, se aborda la posible sinergia del fosfato con otro aditivo retardante de llama comúnmente empleado, como es el polifosfato amónico.

El segundo bloque de resultados está dedicado a la aplicación industrial del fosfato soportado en cables reales.

6.4.1. Comportamiento mecánico e ignífugo del fosfato ácido de aluminio soportado sobre sepiolita en formulaciones basadas en EVA.

6.4.1.1. EVA + SepFMA.

Para estudiar la influencia que tiene el fosfato soportado sobre la sepiolita en las propiedades, tanto mecánicas como ignífugas de los materiales compuestos, se prepararon dos materiales con los diferentes fosfatos soportados (FS) preparados en el capítulo 5:

- EVA+ 12 % de fosfato soportado sobre sepiolita y precipitado con NH_4OH (12FS)
- EVA+ 12 % de fosfato soportado sobre sepiolita y precipitado con NaOH (12FS-Na)

Los resultados que se muestran, tanto en esta serie como en las siguientes, se comparan con los de una muestra tomada como referencia que contiene EVA+ATH^[6] por ser el compuesto con carácter retardante de llama comúnmente empleado.

En la **tabla 6.2** se presentan los valores del módulo de rotura (CR) y del alargamiento a rotura (AR) de los composites. Los requerimientos mecánicos para este tipo de materiales son de >10 MPa de CR y >125 % de AR. Las dos muestras cumplen los requerimientos mecánicos, presentando valores de carga a rotura alrededor de 13 MPa y alargamientos que superan el 300 %. Para ambos ensayos, la muestra 12FS, que contiene fosfato soportado precipitado con NH_4OH , es la que alcanza mayores valores.

Tabla 6.2. Modulo de rotura y alargamiento hasta rotura de los materiales compuestos 12FS y 12FS-Na.

	CR (MPa)	AR (%)
12FS	14 ±1	459 ±12
12FS-Na	13 ±1	313 ±12

Ninguna de las dos muestras se considera autoextinguible debido a que presentan valores de LOI de 20 en ambos casos.

En la **figura 6.4** se presentan las curvas de velocidad de liberación de calor (HRR) en función del tiempo obtenidas durante el ensayo de cono calorimétrico de los nanocompuestos 12FS y 12FS-Na. Como se puede observar, el compuesto 12FS presenta un pico de liberación agudo en torno a 70 s. A pesar de ello, en el resto del ensayo el calor liberado es menor que en la muestra que contiene Na hasta 400 °C, provocando que se retarde el quemado del material, permitiendo que se queme durante más tiempo.

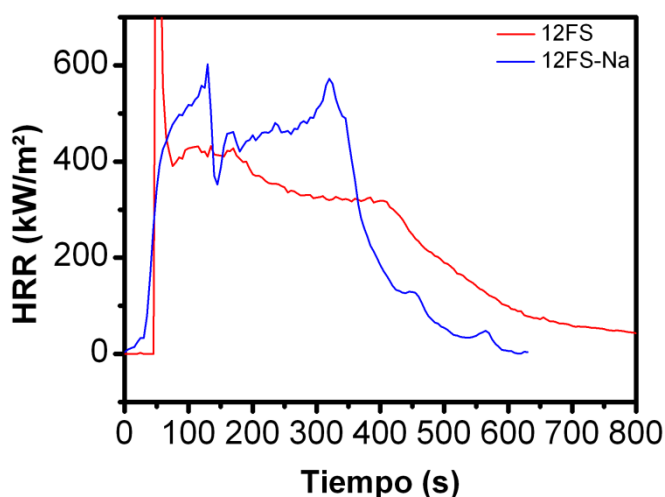


Figura 6.5. Curvas de velocidad de calor liberado (HRR) de los compuestos 12FS y 12FS-Na.

Las propiedades ignífugas de los materiales compuestos, valores de tiempo de ignición, liberación total de calor (THR) y valor máximo de calor liberado (PHRR), se presentan en la **tabla 6.3**. Los valores de t_{ign} , THR y PHRR son mejores que los que

presenta el EVA y están dentro de lo esperado para materiales compuestos EVA-nanoracilla^[15].

Tabla 6.3. Propiedades ignifugas de los materiales compuestos 12FS y 12FS-Na.

	t_{ign} (s)	THR (MJ/m ²)	PHRR (KW/m ²)
12FS	24	186 ±7	430 ±30
12FS-Na	29	174 ±6	602 ±50

A pesar de que se ha comentado que es preciso incorporar alguna otra carga para retardar el fuego, también es útil estudiar los materiales compuestos sepiolita-arcilla.

En la bibliografía existen multitud de trabajos que estudian las propiedades mecánicas e ignifugas de los materiales compuestos, pero no tantos en los que se ensayen materiales sin la carga principal ignifugante, como es el ATH, para ver cuál es el trabajo que desempeña la arcilla.

En la revisión realizada por Kiliaris y colaboradores^[13] se encuentra que los materiales compuestos por EVA y 5 % de montmorillonita organofilizada presentan valores de PHRR de 780 y 630 KW/m² para las mismas condiciones de flujo aplicado que en nuestro caso (50 KW/m²) que son superiores a los presentados en el caso de la muestra 12FS. La muestra 12FS-Na queda al límite. La incorporación de un 5 % de nanotubos de carbono da valores del pico de HRR de 405, el cual se asemeja más al que proporciona el fosfato soportado. En el caso de los datos que recogen Camino y colaboradores^[16], se logran valores del pico máximo de liberación de calor en torno a 500 KW/m² al aumentar la cantidad de montmorillonita incorporada al 10 %.

Otro hecho a destacar al comparar los materiales compuestos EVA-FS con los que se encuentran en la bibliografía es el tiempo total que tardan en quemarse las muestras. Mientras que Camino y colaboradores^[16] dan valores de 500 s, en el caso de la muestra 12FS se llega a valores de 800s. En cualquier caso, los polímeros de EVA, sin aditivos retardante de ningún tipo, se queman en menos de 350 s. Este hecho indica que la

incorporación de los fosfatos mejora de manera significativa el comportamiento polimérico del EVA.

En cuanto a la estabilidad de la capa de carbonilla formada durante el ensayo de cono calorimétrico (**Fig. 6.6**), el compuesto 12FS aguanta bastante bien el ensayo a pesar de que se forman bastantes grietas. En el caso del 12FS-Na, el residuo aparentemente aguanta bien, debido a que parece que ni se hincha si se agrieta.



12FS



12FS-Na

Figura 6.6. Fotografías de la capa de carbonilla de los compuestos 12FS y 12FS-Na después del ensayo de cono calorimétrico.

La **figura 6.7** muestra las fotografías de los materiales compuestos 12FS y 12FS-Na tomados en verde y calcinados a 900 °C durante dos horas. Los detalles de las piezas en verde correspondientes se adjuntan en cada fotografía. El compuesto 12FS se deforma pero permaneciendo de una pieza y manteniendo su integridad. En el caso del material 12FS-Na, el tratamiento térmico provoca que se forme gran cantidad de fase líquida que se segrega de la muestra. Esta es la razón por la cual, en el caso de la muestra 12FS-FS, el residuo resultante del ensayo de cono calorimétrico parece aguantar bien dicho ensayo. Lo que ha ocurrido es que parte del compuesto se ha segregado del resto debido a la formación del líquido.

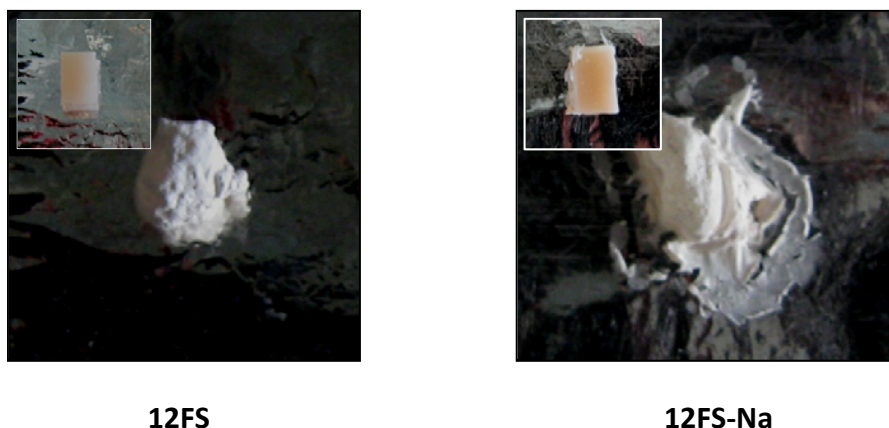


Figura 6.7. Fotografías de los nanocompuestos A, B y C tratados térmicamente a 900 °C/2h. Los detalles muestran el nanocompuesto en verde.

Como ya se comentó en el capítulo 5, la síntesis empleando NaOH genera fase líquida a partir de 490 °C, como se mostró en el diagrama binario presentado en la **figura 5.17**.

En la **figura 6.8** se presentan las micrografías obtenidas mediante MEB de los residuos de los composites 12FS y 12FS-Na mostrados en la **figura 6.6** con el fin de comparar la muestra que no contiene sodio con la que genera fase líquida. Fijándonos en las micrografías superiores, a menor magnificación, se observa como aparentemente ambos residuos presentan una alta cohesión entre las partículas. En las micrografías inferiores, realizadas con mayor magnificación, se distinguen mejor las fibras de sepiolita en ambos casos. Como se puede observar, el residuo del composite 12FS presenta una alta cohesión entre las partículas. Este hecho se traduce en una disminución de la porosidad superficial que ayuda a estabilizar la capa de carbonilla debido a que los gases se pueden ir liberando de la muestra por estos pequeños poros permitiendo, además, que la superficie quede relativamente aislada del fuego. En el caso del residuo 12FS-Na existe una gran cantidad de fase líquida que es la que se segrega de la muestra y que se atribuye a la presencia de Na en la composición de la sepiolita funcionalizada.

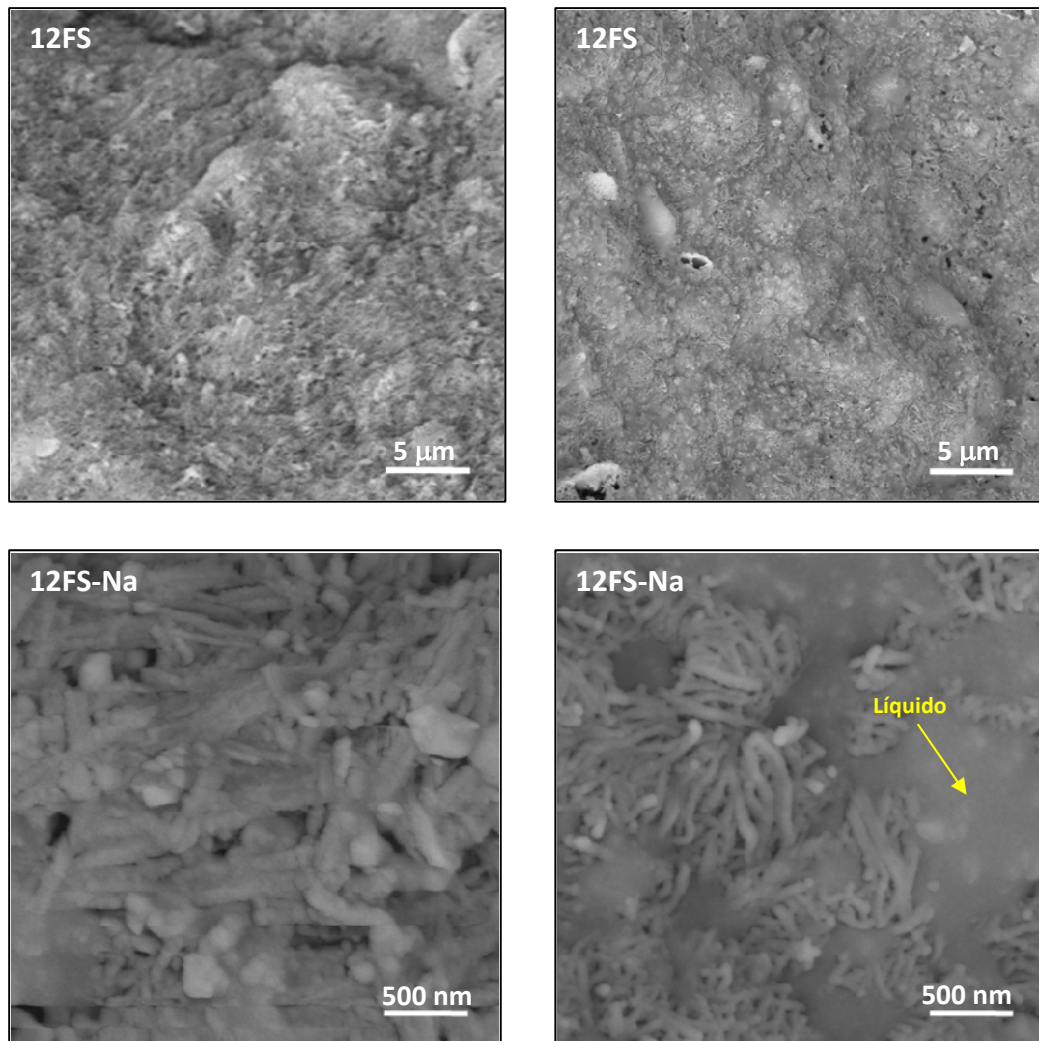


Figura 6.8. Micrografías realizadas mediante MEB de los residuos A y C obtenidos después del ensayo de cono calorimétrico.

Las curvas de porosidad de los materiales compuestos 12FS y 12FS-Na entre 5 y 0.007 μm se presentan en la **figura 6.9**. Como se puede observar, el compuesto 12FS presenta una elevada porosidad con un tamaño medio de poro de 0.27 μm entre 2.43 y 0.005 μm (**tabla 6.4**). Si se compara esta muestra con la que contiene Na se observa cómo en este caso, apenas existe porosidad. Esta porosidad estaría cerrada por la gran cantidad de fase líquida generada durante el calentamiento y observada mediante MEB. De hecho, la fotografía del residuo mostrado en la **figura 6.6** pese a que parece ser estable, lo que ha ocurrido es que se ha producido la exolución de parte del material, con el goteo que esto debe producir y que es perjudicial para aplicar el material en cables reales.

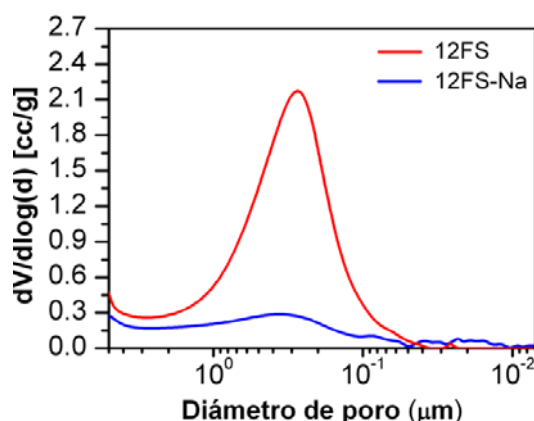


Figura 6.9. Distribución de los tamaños de poro dentro del rango de 5 a $0.007 \mu\text{m}$ de los materiales 12FS y 12FS-Na.

Tabla 6.4. Tamaño medio de poro y distribución de la porosidad en el rango de tamaños de poro de $2.43 - 0.005 \mu\text{m}$.

	$\phi_m (\mu\text{m})$ (2.43 - 0.005)	V (cc/g)
12FS	0.27	1.45
12FS-Na	-	0.35

Como se ha mostrado en este apartado, las propiedades mecánicas de los composites formulados con el fosfato de aluminio soportado (FS) cumplen los requerimientos en cuanto a propiedades mecánicas. La nanoarcilla funcionalizada actúa entonces como carga reforzante de la matriz polimérica. Además, la composición 12FS es la que presenta los mayores valores tanto de CR como de AR. El contenido en Na influye también en estas propiedades mecánicas, produciéndose un empeoramiento de las mismas al aumentar la presencia del alcalino. Como se comentó en el capítulo 5, la cantidad de alcalinos proporcionados por la sepiolita es ya suficiente para formar una cierta cantidad de fase líquida que asiste la formación del recubrimiento cerámico.

El contenido en Na afecta además de manera muy significativa en la estabilidad de la capa de carbonilla obtenida al finalizar el ensayo de cono calorimétrico. La muestra que no contiene Na presenta una superficie con una alta cohesión entre las partículas, dejando que los gases que se vayan liberando lentamente, a través de los poros, permitiendo que el material quede aislado del exterior. Este recubrimiento cerámico sería

el responsable del aumento en la estabilidad de la capa de carbonilla. Cuando el contenido en Na es elevado, se observa cómo la cantidad de fase líquida formada es suficientemente grande como para que se segregue de la muestra, lo que en el caso de cables reales se traduciría en problemas de goteo muy perjudiciales para el carácter retardante de llama. Al introducir Na, la superficie tiende a cerrarse, dificultando la liberación de los gases generados y forzando que la capa superficial se desprenda del resto por el empuje que estos ejercen, quedando el interior desprotegido de la llama o si, la cantidad de fase líquida es demasiado alta, ésta se segrega.

Las propiedades ignífugas mejoran con respecto a las del EVA, pero empeoran en todos los casos, si se comparan con las que presentan los materiales de EVA-ATH, debido a la ausencia de ATH. En aplicaciones tecnológicas de este tipo, los requerimientos frente al fuego son severos y, en materiales de fácil combustión como el EVA, la acción del fosfato soportado no es suficiente para lograr mejoras en el comportamiento ignífero en los nanocompuestos con respecto a la muestra de referencia. Esta es la razón por la cual, en aplicaciones como el recubrimiento de cables eléctricos, se cargue al EVA con elevados porcentajes de aditivos igníferos como el ATH u otros hidróxidos metálicos.

Como ya se comentó en la introducción la incorporación de ATH se vuelve necesaria para la mejora de las propiedades igníferas. Por tanto, el desarrollo de composiciones con carácter retardante de llama precisa de la sinergia que puede aportar cada una de las cargas inorgánicas introducidas. Se ha visto cómo el fosfato soportado sí mejora las propiedades mecánicas del composite. Además, la estructura tridimensional que se genera (como se vio en el capítulo 5) aporta el carácter ceramificable que se traduce en mejoras en la estabilidad de la capa de carbonilla generada durante los ensayos de cono calorimétrico. Los altos contenidos en Na no benefician esta ceramificación debido a la exolución que se produce aunque no se descarta que bajos contenidos ayuden a la generación de la estructura tridimensional.

6.4.1.2. EVA+SepFMA+ATH.

Debido a que ha quedado patente que en este tipo de aplicaciones no se puede prescindir del ATH, se estudió la influencia que tiene la incorporación del fosfato soportado en las propiedades de los materiales compuestos basados en EVA+ATH. Para ello se formularon composiciones con diferentes proporciones de ATH/FS, que se han denominado 3FS-ATH, 6FS-ATH y 12FS-ATH y que contienen 3, 6 y 12 % de fosfato de aluminio soportado sobre sepiolita con respecto a la composición total del material compuesto respectivamente. Además, los resultados se han comparado con una muestra que contiene un 6 % de sepiolita (6S-ATH).

Los resultados de los ensayos a tracción de los composites (**tabla 6.5**) muestran que todos los materiales cumplen los requerimientos en cuanto a carga a rotura y que únicamente la muestra 6FS cumple la exigencia en alargamiento aunque las otras dos muestras que contienen FS presentan valores muy próximos a los exigidos. La muestra que no contiene fosfato (6S) presenta un valor menor de alargamiento que las que sí lo contienen. La incorporación del fosfato soportado provoca mejoras en las propiedades mecánicas si se compara con la muestra que contiene sepiolita sin fosfato.

Tabla 6.5. Módulo de rotura y alargamiento hasta rotura de los nanocompuestos 3FS-ATH, 6FS-ATH, 12FS-ATH y de las referencias 6S-ATH y EVA-ATH.

	CR (MPa)	AR (%)
EVA-ATH	13 ±1	171 ±9
6S-ATH	13 ±1	109 ±6
3FS-ATH	14 ±1	123 ±7
6FS-ATH	14 ±1	139 ±8
12FS-ATH	14 ±1	121 ±7

Todas las muestras, tanto las que contienen FS como la que contiene únicamente sepiolita son autoextinguibles, presentando valores de LOI superiores a 30. La muestra

6S-ATH presenta un valor de 33 y las muestras 3FS-ATH, 6FS-ATH y 12FS-ATH valores de 36, 31 y 35 respectivamente.

En la **figura 6.10** se presentan las curvas de velocidad de liberación de calor (HRR) en función del tiempo obtenidas durante el ensayo de cono calorimétrico de los nanocompuestos 3FS-ATH, 6FS-ATH, 12FS-ATH y de las referencias 6S-ATH y EVA-ATH. Como se puede observar, los valores de HRR alcanzados en todos los nanocomposites son menores que en el caso del compuesto de referencia EVA-ATH. Además, el comportamiento de combustión difiere significativamente si se compara el de los nanocompuestos con el de la referencia. La capa de carbonilla que se forma en la superficie de la muestra actúa como barrera al flujo de masa y de calor^[12] si se compara con la muestra EVA-ATH. La muestra de referencia finaliza su quemado a 1000 s mientras que en el caso de las demás muestras, se llega a valores superiores a los 1500 s.

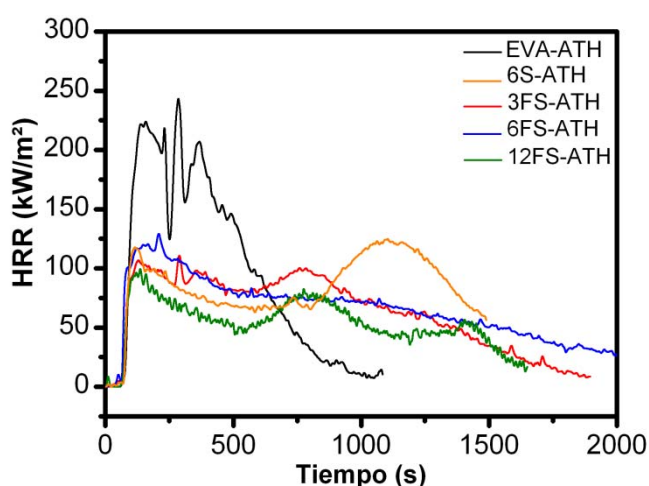


Figura 6.10. Curvas de velocidad de calor liberado (HRR) de los nanocompuestos 3FS-ATH, 6FS-ATH, 12FS-ATH y de las referencias 6S-ATH y EVA-ATH.

Los valores del tiempo de ignición, THR y PHRR que se presentan en la **tabla 6.6** indican que la muestra que contiene un 12 % de fosfato soportado sobre sepiolita es la que presenta mejores propiedades, con los menores valores de THR y HRR. El valor del pico de de la velocidad de calor es inferior, en todos los casos, al de la muestra de referencia. A altos contenidos de FS (12FS) se consigue disminuir significativamente el valor de THR, no encontrándose mejoras a menores cargas. En todos los casos el tiempo

de ignición aumenta con respecto a la muestra de referencia, obteniéndose el mayor valor en el caso de la muestra que contiene sepiolita sin fosfato (6S).

Tabla 6.6. Propiedades ignifugas de los nanocompuestos 3FS-ATH, 6FS-ATH, 12FS-ATH y de las referencias 6S-ATH y EVA-ATH.

	t_{ign} (s)	THR (MJ/m ²)	PHRR (KW/m ²)
EVA-ATH	50	104 ±5	221 ±15
6S-ATH	93	109 ±5	161 ±8
3FS-ATH	80	118 ±5	111 ±5
6FS-ATH	71	138 ±5	130 ±6
12FS-ATH	68	76 ±4	101 ±5

En la **figura 6.11** se presentan las curvas de velocidad de liberación de calor (HRR) de los materiales que contienen fosfato soportado con y sin ATH (12FS y 12FS-ATH) y del material de referencia EVA-ATH (**Fig. 6.11a**) y las de los materiales compuestos con y sin fosfato (6S-ATH y 6FS-ATH) (**Fig. 6.11b**). Como se puede observar (**Fig. 6.11a**), la incorporación del ATH a la formulación disminuye de manera muy significativa la liberación de calor durante todo el ensayo. Además, se observa el retardo del proceso pasando que tiempos de combustión de 800 s a valores de 1500 s. La incorporación del fosfato a la sepiolita mejora también la resistencia al quemado del material compuesto (**Fig. 6.11b**), dando menores valores de HRR y formando una capa más estable, la cual dificulta el quemado, como se deriva de los mayores tiempos de quemado alcanzados.

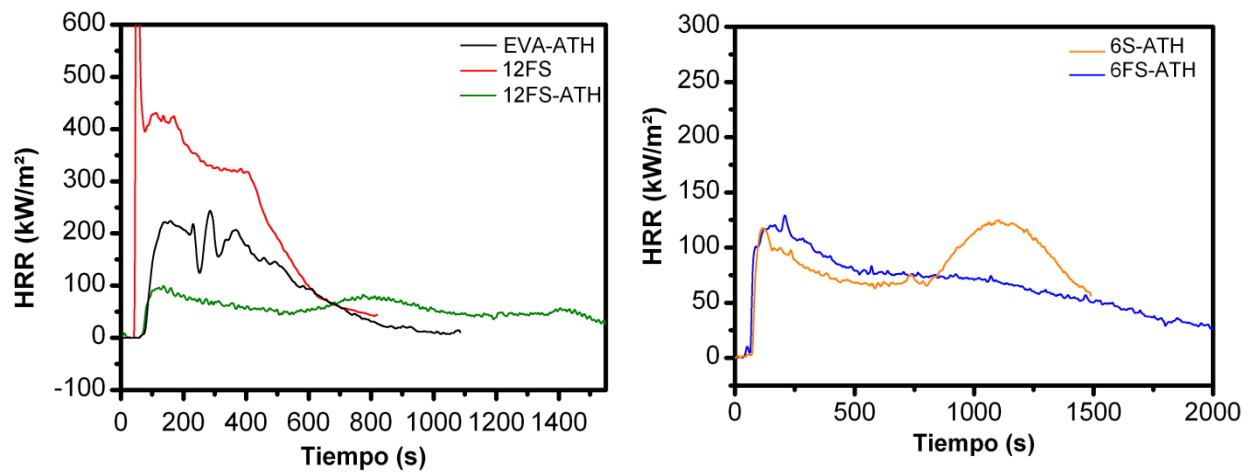


Figura 6.11. Curvas de velocidad de calor liberado (HRR) de los nanocompuestos 12FS, 12FS-ATH y de la referencia EVA-ATH 12FS y 12FS-ATH (a) y 6S-ATH y 6FS-ATH (b).

Cardenas y colaboradores^[6] publicaron recientemente el comportamiento mecánico e ignífugo de materiales compuestos basados en EVA y a los cuales se les incorporaba bentonita organofilizada y ATH como aditivos retardantes de llama. En la figura 6.12 se presenta la curva de liberación obtenida.

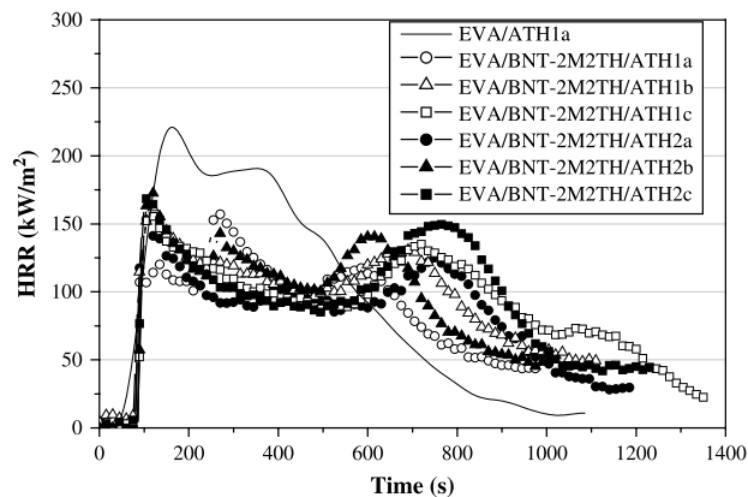


Figura 6.12. Curvas de velocidad de calor liberado (HRR) de los compuestos desarrollados por Cárdenas y colaboradores^[6].

Como se puede observar, todas las formulaciones descritas en el trabajo de Cárdenas^[6] mejoraban de manera significativa el comportamiento de los composites al incorporar la arcilla, en comparación con el material referencia (EVA/ATHa), tanto en la disminución de los valores de PHRR y THE como en retardo que se produce durante el quemado, como se deriva del aumento de tiempo.

A pesar de ello, en ese trabajo se obtienen como mejores valores de PHRR y THE valores de 150 (KW/m²) y 90 (MJ/m²) respectivamente, mientras que en el material compuesto desarrollado en el presente trabajo se consiguen disminuir esos valores hasta 101 KW/m² en el PHRR y 76 MJ/m² para THR en el material 12FS-ATH, valores que hasta el momento no se han descrito en la literatura.

En el caso del trabajo desarrollado por Wu^[17], en el cual introducen grafito a la formulación de EVA, sí se disminuye la liberación total de calor, pero no se consigue rebajar el del pico de liberación. Además, el proceso de quemado no se retarda tanto y, en el mejor de los casos, tarda en quemarse unos 900 s.

En el caso de otros trabajos^[10,18-20], en los cuales se incorpora sepiolita, polifosfato amónico o sílice, entre otras cargas, no se consigue rebajar ninguno de los valores obtenidos en este trabajo.

En la **figura 6.13** se puede observar que la estabilidad de la capa de carbonilla formada en los materiales compuestos después del ensayo de cono calorimétrico mejora en los que contienen fosfato soportado con respecto a la que contiene sepiolita sin funcionalizar con fosfato. La muestra que contiene un 12 % de FS es la que presenta una capa más estable, con grietas más pequeñas y sin observarse un desprendimiento de la parte más superficial como ocurre en el caso de menores cargas de FS.

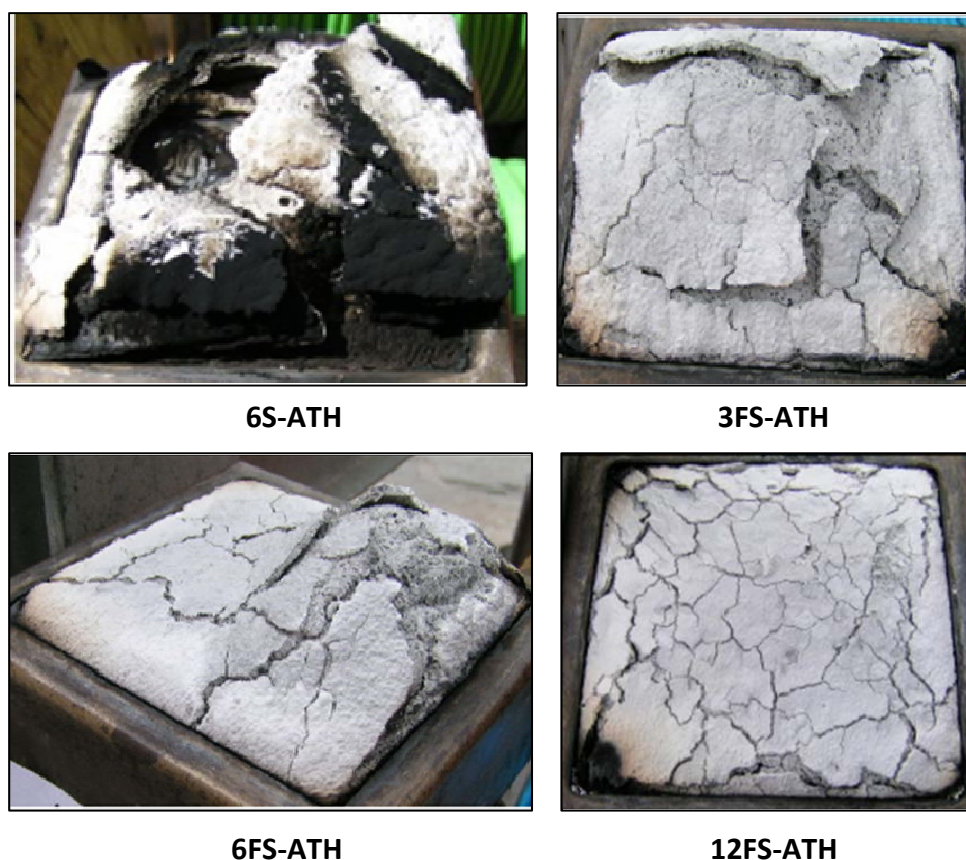
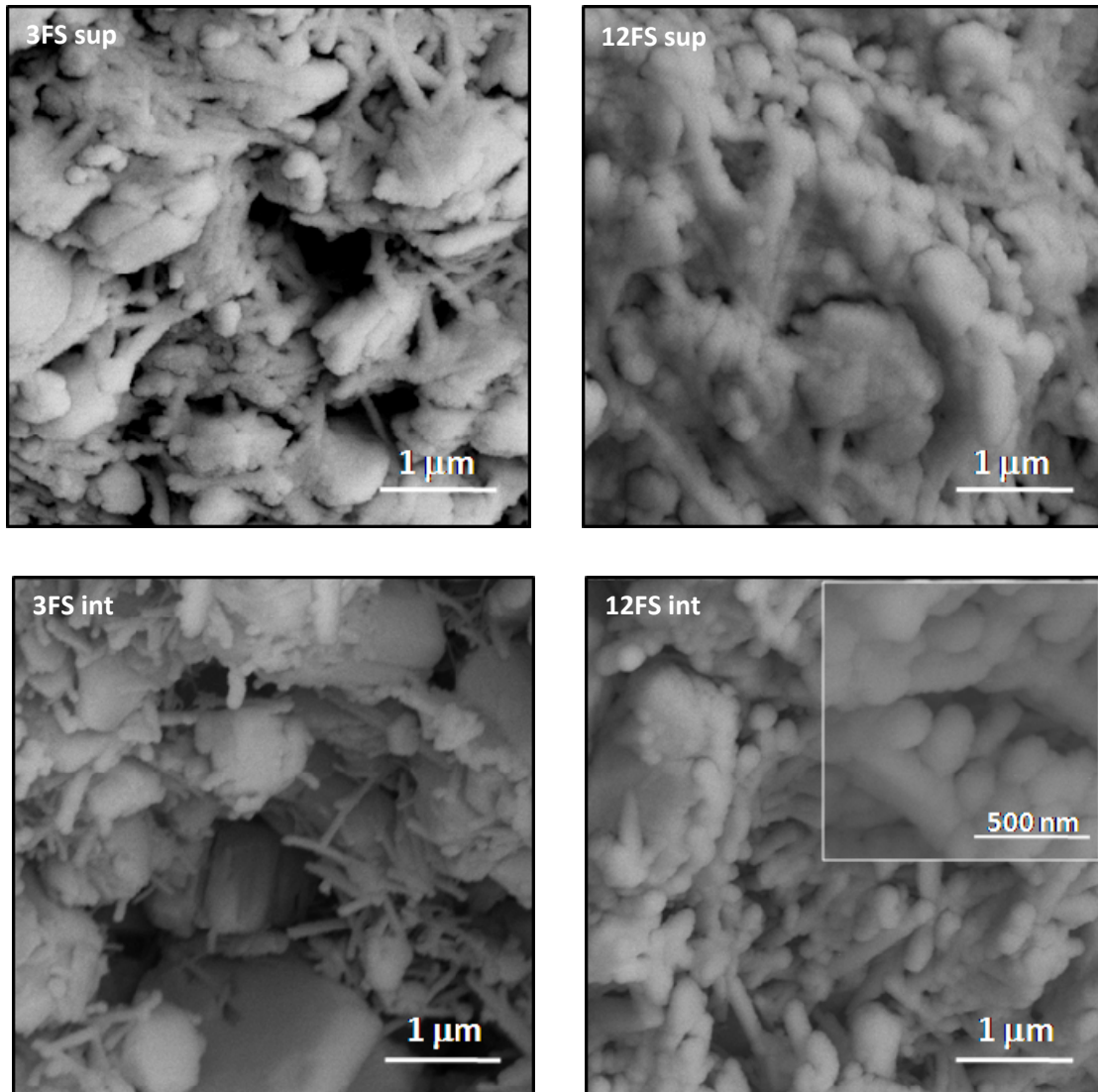


Figura 6.13. Fotografías de la capa de carbonilla de los compuestos 6S-ATH, 3FS-ATH, 6FS-ATH y 12FS-ATH después del ensayo de cono calorimétrico.

Los residuos de cono calorimétrico correspondientes a los nanocompuestos 3FS-ATH y 12FS-ATH se observaron mediante microscopía electrónica de barrido, tanto en superficie como en la parte interna (**Fig. 6.14**). En todas las micrografías se observan las fibras de sepiolita recubiertas y las partículas micrométricas de ATH. Comparando las superficies de las dos muestras se puede observar como a medida que aumenta la cantidad de sepiolita funcionalizada, aumenta la cohesión entre las partículas. La muestra 12FS es la que presenta la mayor cohesión, que explica la mayor estabilidad de la capa de carbonilla mostrada en la **figura 6.13**. Esta mejora en la superficie permitiría su actuación como capa aislante entre el exterior y el interior del material, protegiéndolo del fuego. En cuanto a la parte interna de las muestras, la tendencia se repite. Además de que al aumentar la proporción de FS se observan menos partículas de ATH, la cohesión entre las partículas también aumenta. Al igual que ocurría en las micrografías correspondientes a la

sepiolita funcionalizada calcinada a 900 °C (**Fig. 5.16**), en las cenizas resultantes del ensayo de cono calorimétrico se observa como las fibras de sepiolita presentan una apariencia globosa que resulta del recubrimiento que forma el fosfato sobre ellas. En la ampliación de la micrografía **12FSint** se presenta un detalle de las fibras recubiertas.



6.14. Micrografías realizadas mediante MEB de los residuos 3FS-ATH, 6FS-ATH y 12FS-ATH, obtenidos después del ensayo de cono calorimétrico, tanto en superficie como en la parte interna.

En la **figura 6.15** se presentan las curvas de porosimetría de mercurio del material compuesto 12SF-ATH calcinado a 600 y 900 °C. Los tamaños medios de poro y el volumen de poros se adjuntan en la **tabla 6.7**. La porosidad que se observa en el nanocompuesto calcinado a 600 °C se mantiene al calcinarse a 900 °C. El hecho de que esta porosidad, la cual se atribuye a la estructura tridimensional de sepiolita-fosfato, se siga observando a alta temperatura, indica que la estructura tridimensional cerámica se mantiene con el aumento de temperatura. A través de estos poros, de tamaños medios menores de 0.30 μm , se van liberando los gases generados. Adicionalmente, como se puede observar en la curva del compuesto calcinado a 900 °C, se genera porosidad adicional con tamaños menores a 20 nm, tal vez debida a la aparición de fase vítrea y procesos locales de sinterización.

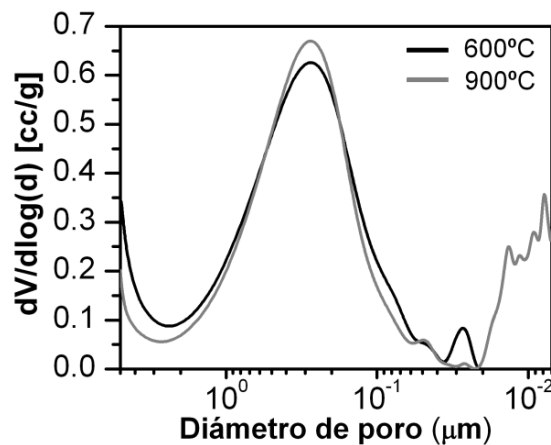


Figura 6.15. Distribución de los tamaños de poro dentro del rango de 5 a 0.007 μm del nanocomposite 12FS-ATH calcinado a 600 y 900 °C.

Tabla 6.7. Tamaño medio de poro y distribución de la porosidad en el rango de tamaños de poro de 2.43 -0.005 μm .

	$\phi_m (\mu\text{m})$ (2.43 -0.005)	V (cc/g)
12FS-600°C	0.30	0.56
12FS-900°C	0.27	0.61

Además de entender este proceso, mediante el cual se estabiliza la capa de carbonilla al ser sometida a una fuente de calor, es importante ver cómo va evolucionando el material compuesto a menores temperaturas.

En la **figura 6.16** se presenta la variación de área con la temperatura, obtenida mediante microscopía de calefacción, de la muestra 12FS-ATH. En la gráfica se adjuntan las fotografías obtenidas mediante microscopía de calefacción a las temperaturas señaladas. Como se puede observar, el material empieza a expandir desde el primer momento en torno al 55% hasta una temperatura de unos 250 °C. La expansión producida hasta 200 °C se atribuye a la expansión del polímero debida a la dilatación térmica y a las presiones internas generadas por los gases producidos durante la liberación de agua del fosfato soportado. La fuerte expansión a temperaturas mayores de 200 °C se atribuye al reblandecimiento de la matriz polimérica. Los dos picos expansivos observados entre 200 y 400 °C parecen correlacionarse con los dos clásicos picos de generación de calor en los ensayos de cono calorimétrico.

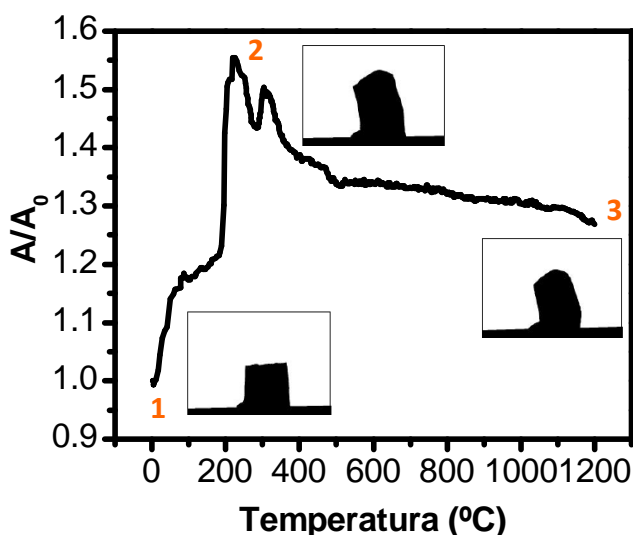


Figura 6.16. Variación del área frente a la temperatura obtenida mediante microscopía de calefacción del nanocompuesto 12FS-ATH.

Que existan picos expansivos parece estar relacionado con los procesos de eliminación de gases que son retenidos en la estructura polimérica. El ATH genera gases que retardan la combustión del polímero y producen un claro efecto intumescente.

Posteriormente la muestra comienza a contraer, hasta que el valor de contracción se estabiliza en el entono de los 500 °C y que corresponde con un valor de expansión total del 30 %.

Con el fin de entender mejor lo que ocurre durante estos procesos expansivos, y debidos a que, como se ha comentado, en el comportamiento retardante de llama tiene influencia la viscosidad del material fundido, se realizó un ensayo de reometría dinámica de esta composición. En la **figura 6.17** se presenta la curva de viscosidad de la muestra 12FS-ATH. Como se puede observar la viscosidad del fundido comienza a disminuir a partir del valor de Tg del polímero (150 °C aprox.). Además, los dos mínimos de la curva coinciden con los dos picos de expansión observados en la curva de microscopía de calefacción. Observando la curva, la temperatura a la cual se da el primer mínimo se asocia a la liberación del agua procedente del ATH y la segunda al agua de condensación procedente del fosfato ácido. El aumento de viscosidad que se produce a partir de 320 °C se atribuye a que se va formando la estructura de fosfato-sepiolita, la cual va sujetando lo que va quedando de material.

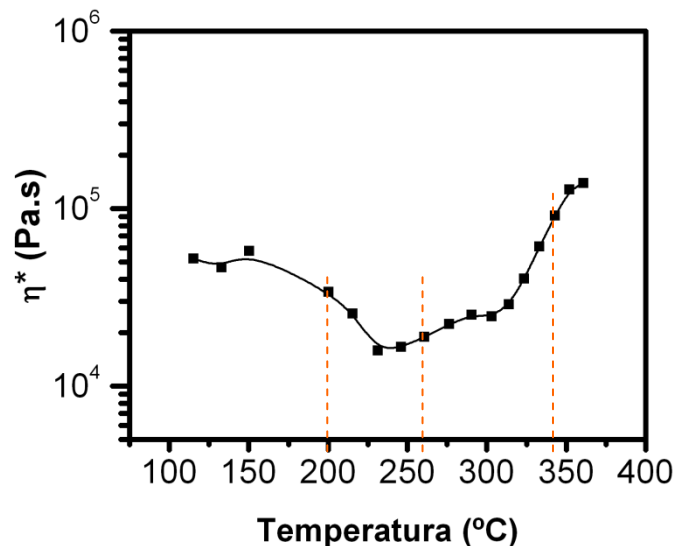


Figura 6.17. Curva de viscosidad frente a la temperatura obtenida mediante reometría dinámica del material compuesto 12FS-ATH.

Teniendo en cuenta la curva dilatométrica y la curva de viscosidad, se calcinaron los materiales compuestos a 200 260 y 340 °C. En la **figura 6.18** se presentan las fotografías del compuesto 12FS-ATH calcinado a estas tres temperaturas. En el compuesto calcinado a 200 °C se observa que la coloración de las muestras corresponde con la de la muestra en verde y que a esta temperatura ya se forman burbujas en la superficie que indican que se están intentando eliminar gases. A 260 °C, el polímero ya se está quemando, como se deriva de la coloración marrón de la muestra y una presencia de burbujas en la superficie mayor que en el caso de las muestras calcinadas a 200 °C. A 340°C, la apariencia de las muestras es más parecida a la de las cenizas finales (900 °C), si bien, la coloración de las mismas es muy oscura debido a la gran cantidad de materia orgánica en descomposición aún presente.



Figura 6.18. Fotografías del material compuesto 12FS-ATH calcinado a 200, 260, 340, 600 y 900°C.

En la **figura 6.19** se presentan las micrografías correspondientes a la superficie de los compuestos 12FS-ATH calcinados a 200, 260 y 340 °C mostrados en la **figura 6.18**. Como se puede observar, la superficie de la muestra calcinada a 200 °C se encuentra bastante cerrada y presenta gran cantidad de materia orgánica, la cual se observa en las micrografías como un velo. Adicionalmente, es la micrografía con más magnificación se distinguen las partículas de ATH.

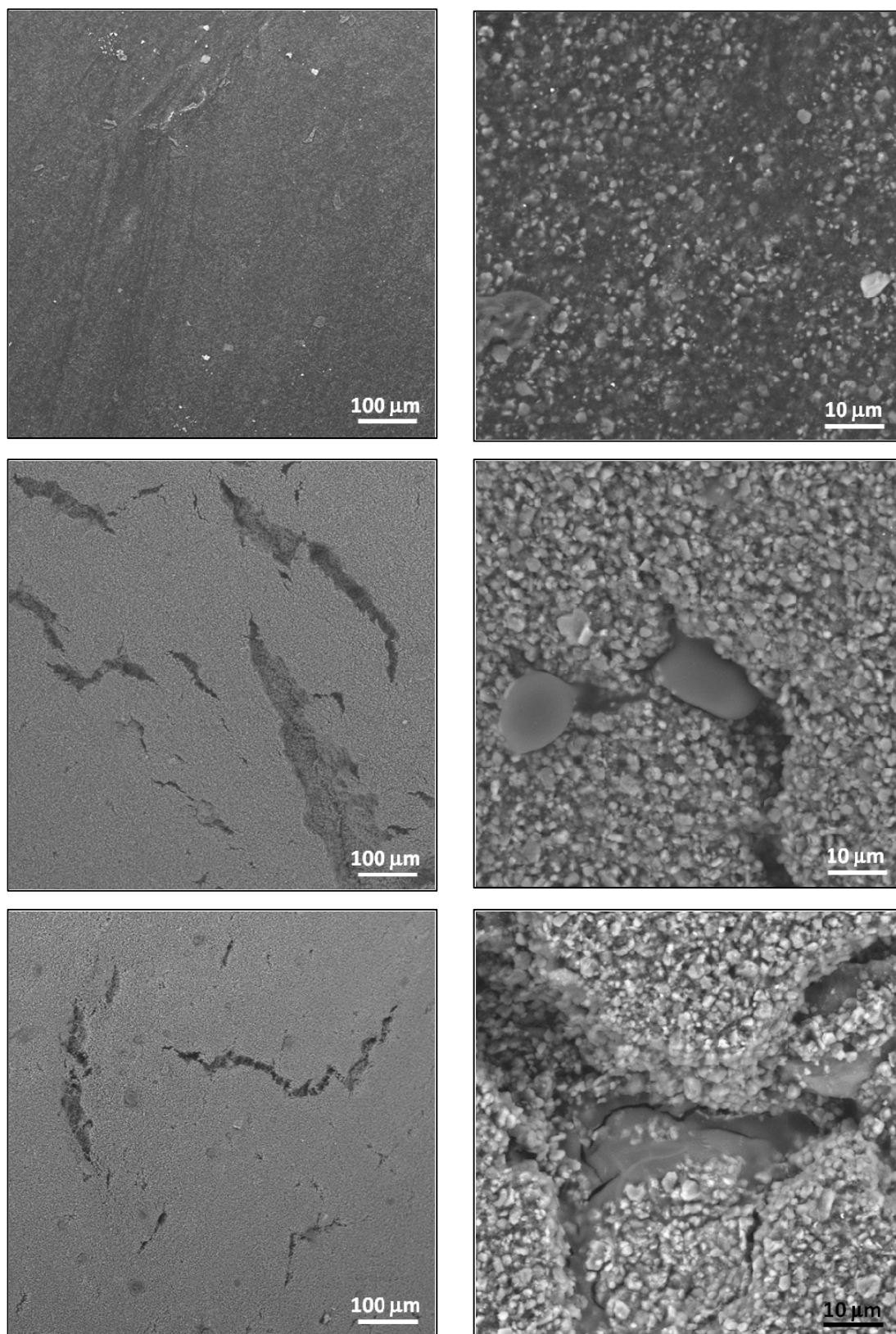


Figura 6.19. Micrografías obtenidas mediante MEB correspondientes a la superficie de los compuestos 12FS-ATH calcinados a 200, 260 y 340 °C.

En el caso de la muestra calcinada a 260 °C se observa la presencia generalizada de grietas en la superficie. Observando la micrografía realizada a mayor aumento en la misma muestra, se puede distinguir la presencia de una fase secundaria que está formada por partículas pseudoesféricas. Dicha fase secundaria parece exudar desde el interior y por la morfología se atribuye al material polimérico. A 340 °C, la apariencia de la superficie de la muestra es similar a la observada en la muestra calcinada a 260 °C. La superficie presenta bastantes grietas de pequeño tamaño, mientras que en la micrografía del detalle, se observa la existencia de fase secundaria que se encuentra mojando el material a lo largo de la grieta.

En resumen se puede asociar la existencia del primer pico expansivo a la retención a la eliminación de gases procedentes del organofilizante de la sepiolita y del polímero, junto con el agua procedente de la eliminación del ATH a temperaturas en torno a los 180 °C. La presión que ejercen los gases desde el interior genera grietas, las cuales tienden a cerrarse con el polímero fundido debido a la baja viscosidad del mismo.

Camino y colaboradores poseen una amplia experiencia en materiales retardantes de llama^[16,21–24]. En uno de sus trabajos^[16] estudiaron el comportamiento de combustión de un material compuesto polímero-silicato laminar basado en EVA. En la **figura 6.20** se presenta el esquema del mecanismo propuesto de formación de la capa aislante.

El flujo de calor proveniente de una fuente externa o de la llama provoca la descomposición térmica de la arcilla y la desacetilación del EVA (pasos 1 y 2). La volatilización térmica del polímero desacetilado se retarda debido al efecto “laberinto” de las capas de silicato en la matriz polimérica que disminuyen la velocidad de difusión de los productos de degradación a la fase gas. Estos procesos de descomposición de la arcilla y desacetilación del EVA provocan la creación de sitios catalíticos protónicos en las láminas de arcilla que se ensamblan en el material que se está quemando (paso 3). El polieno formado de la desacetilación del EVA entra en competencia entre la peroxidación y rotura de cadenas para formar fragmentos parcialmente oxidados y la deshidrogenación catalizada y deshidrogenación oxidativa (paso 4). El polieno conjugado resultante experimenta un proceso de entrecruzamiento y de deshidrogenación catalizada para

formar una capa superficial de ceniza (paso 5), que se combina e intercala con las láminas de silicato reensambladas para dar lugar a una especie de nanocompuesto cerámico ceniza-silicato laminar (paso 6).

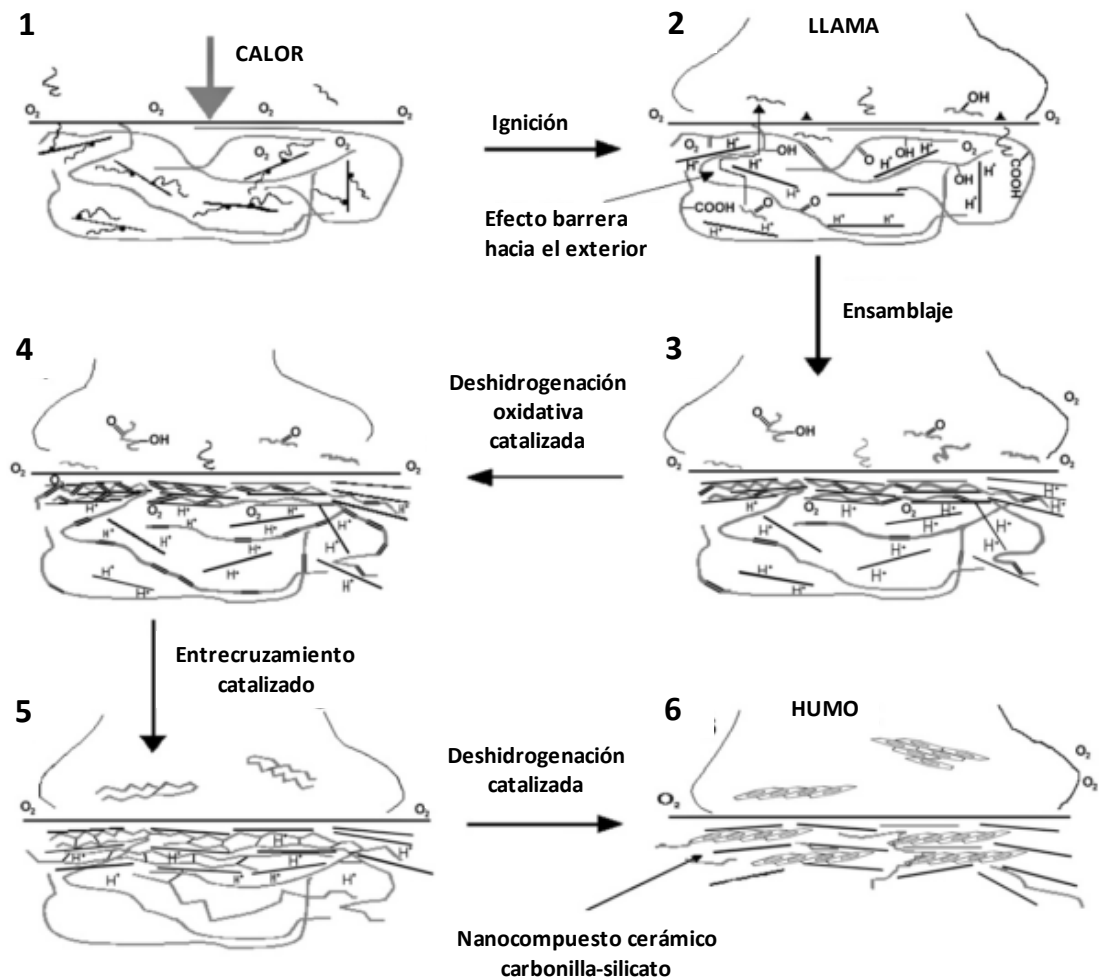


Figura 6.19. Esquema del mecanismo propuesto de formación de la capa aislante por Camino y colaboradores^[11].

Este modelo, comúnmente usado para explicar la formación de la capa de ceniza en el caso de que el nanocompuesto contenga arcilla, supone que fundamentalmente la capa es superficial debido a que se va produciendo un desplazamiento de las láminas de arcilla hacia la superficie.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la caracterización del fosfato soportado en el capítulo 5, en el caso que nos ocupa se introduce una variación a al respecto.

Como se mostró en el capítulo 5 (**Fig. 5.16**), el tratamiento térmico del compuesto sepiolita-fosfato forma una red tridimensional ensamblada debido al recubrimiento cerámico formado. Esta estructura formada, la cual no se limitaría a encontrarse en la superficie, retrasaría también la difusión de los gases hacia el exterior debido al camino tortuoso que tienen que recorrer entre el entramado. El hecho de que el espesor de la estructura cerámica sea mayor que en el caso de tener partículas laminares de arcilla, explica que las cenizas formadas tengan tan buena consistencia al finalizar el ensayo de cono calorimétrico.

La estructura interconectada de fibras de sepiolita recubierta por el fosfato provoca también que la presión necesaria para romper las cenizas sea mayor que en el caso de la sepiolita sin fosfato, tal y como se mostro en los resultados mostrados en la **tabla 6.2**.

En la **tabla 6.8** se presentan los resultados comparativos de la fuerza necesaria para romper las cenizas, análoga a la **tabla 5.3** salvo que en este caso, ya se incorpora el fosfato soportado a una matriz de EVA y se tiene en cuenta la posible presencia de ATH. Los resultados muestran que la adición del fosfato soportado sobre sepiolita sintetizado en este trabajo de investigación incrementa de manera muy significativa la resistencia mecánica de las cenizas. Si se comparan las muestras que contienen sepiolita sin funcionalizar con las de fosfato soportado se observa cómo, tanto para los compuestos que incorporan adicionalmente ATH como los que no, la resistencia mecánica aumenta un orden de magnitud al sustituir la sepiolita por fosfato soportado. Además, al aumentar la cantidad de fosfato soportado que se incorpora, lo hace también la resistencia de las cenizas.

Este hecho corrobora la hipótesis de que el mecanismo de formación del residuo no se concentra en la superficie, sino que es una estructura tridimensional que sujeta más material.

Tabla 6.8. Fuerza necesaria para romper las cenizas resultantes después de ser sometidas al ensayo de cono calorimétrico.

EVA (% en peso)	Sepiolita (% en peso)	SepFMA (% en peso)	ATH (% en peso)	Presión rotura cenizas (Kg/cm²)
88	12			3
41	12		47	4
88		12		23
41		12	47	45
60		40		105

En este segundo bloque de composiciones se ha mostrado como las propiedades mecánicas de los composites formulados con fosfato soportado sobre sepiolita (FS) mejoran con respecto a las obtenidas tanto en el compuesto de referencia (EVA+ATH) como en el que contiene sepiolita sin funcionalizar.

La sinergia entre el ATH y el FS permite que todas las composiciones formuladas sean autoextinguibles, a diferencia de las mostradas en el apartado anterior, que el hecho de no presentar ATH producía que fueran combustibles.

En cuanto a las propiedades ignífugas, la composición que contiene un 12 % de FS presenta los mejores resultados, con valores menores tanto de liberación total de calor como del pico máximo de calor liberado. Esta composición, además, presenta mejores valores de ambos parámetros que la muestra que únicamente contiene ATH como aditivo retardante de llama.

La capa de carbonilla formada después del ensayo de cono calorimétrico muestra cómo la incorporación de fosfato soportado sobre sepiolita aporta estabilidad a ésta y que la estabilidad aumenta conforme aumenta el contenido de sepiolita funcionalizada. Esta estabilidad es explicada por la elevada cohesión que existe entre las partículas, como se ha observado mediante MEB, generándose poros pequeños por los cuales se liberan los gases. Además, la estructura presentaría mayor espesor que en el caso de los

nanocompuestos descritos en la literatura, en los cuales se explica la formación de la capa aislante centrada en la superficie.

6.4.1.3. Sinergia con polifosfato amónico.

Como se recoge en la introducción de la tesis, el polifosfato amónico también es un aditivo retardante de llama empleado comúnmente en este tipo de aplicaciones^[11]. Tal y como ya se comentó, su característica principal como retardante de llama se basa en su intumescencia. Crea una capa voluminosa de ceniza mediante un proceso de expansión que protege al material que queda dentro del ataque del fuego. Los grupos fosfato ácidos generados durante su degradación térmica condensan por deshidratación conduciendo a estructuras de fosfatos condensados y ácido polifosfórico que se libera. Este ácido liberado reacciona con polímeros que contengan oxígeno o nitrógeno en las cadenas, catalizando su degradación, y ayudando así a formar la capa protectora de ceniza^[25,26].

Por esta razón, en este apartado se muestra la influencia que tiene este aditivo en las propiedades mecánicas e ignífugas del material compuesto. Con este fin, se presentan 3 composiciones, en las cuales se mantiene fija una cantidad de fosfato soportado del 24 %:

- 24FS: EVA + de SepFMA.
- 24FS+ATH: EVA + SepFMA + ATH.
- 24FS+ATH+FA: EVA + SepFMA + ATH + fosfato amónico (FA).

Como en los casos anteriores, se comparan los resultados con los obtenidos en el caso del material compuesto de referencia EVA+ATH.

Los valores de carga a rotura y de alargamiento (**tabla 6.9**) muestran que los tres materiales, el que contiene únicamente fosfato de aluminio soportado sobre sepiolita, el que adicionalmente contiene ATH y el que contiene fosfato soportado, ATH y fosfato amónico, cumplen los requerimientos mecánicos. En cuanto a carga a rotura, el

compuesto que únicamente contiene FS es el que presenta mayor valores tanto de carga a rotura como de alargamiento. En el caso del alargamiento a rotura la adición del FA a la composición 24SF-ATH hace que se supere el valor exigido, que queda muy al límite en el caso de la muestra que no contiene el fosfato amónico.

Tabla 6.9. Modulo de rotura y alargamiento hasta rotura de los nanocompuestos 24FS, 24FS-ATH, 24FS-ATH-FA y de la referencia EVA-ATH.

	CR (MPa)	AR (%)
EVA-ATH	13 ±1	171 ±9
24FS	15 ±1	336 ±11
24FS-ATH	14 ±1	121 ±6
24FS-ATH-FA	12 ±1	138 ±7

Siguiendo la misma tendencia de los bloques de resultados anteriores, las dos muestras que contienen ATH, son autoextinguibles, presentando valores de LOI de 30 para el caso de la muestra 24S-ATH y de 28 en el caso de la muestra que incorpora adicionalmente fosfato amónico. La muestra que no contiene ATH y únicamente incorpora un 24 % de sepiolita funcionalizada quedaría al límite, presentando un valor de LOI de 21.

Las curvas de velocidad de liberación de calor (HRR) en función del tiempo obtenidas durante el ensayo de cono calorimétrico de los nanocompuestos 24FS, 24FS-ATH, 24FS-ATH-FA y de la referencia EVA-ATH se presentan en la **figura 6.20**. La curva correspondiente a la muestra que contiene adicionalmente fosfato amónico es muy similar a la que presenta el compuesto 24FS-ATH. Además, los valores de HRR alcanzados para ambos nanocompuestos son menores que en el caso del compuesto de referencia EVA-ATH. La capa de carbonilla que se forma en la superficie de las muestras 24FS-ATH y 24FS-ATH-FA actúa como barrera al flujo de masa y de calor^[12], al igual que se comentó en el caso de los compuestos 3FS, 6FS y 12FS. Al igual que ocurriese con la muestra 12FS,

que no contiene ATH, la curva del compuesto 24FS no mejora el comportamiento del compuesto referencia EVA-ATH.

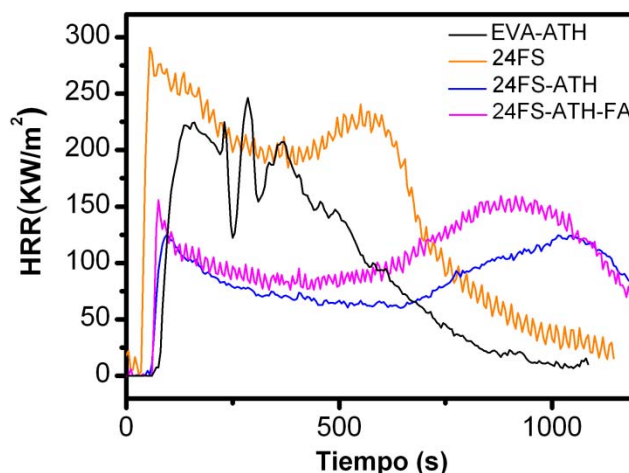


Figura 6.20. Curvas de velocidad de calor liberado (HRR) de los compuestos 24FS, 24FS-ATH y 24FS-ATH-FA y del compuesto EVA-ATH tomado como referencia.

Como se acaba de comentar, la curva de liberación de calor del nanocompuesto 24FS muestra que no llega a mejorar el compuesto de referencia. A pesar de ello, si se comparan las curvas de este compuesto con el del 12FS, mostrada anteriormente en la **figura 6.5**, se puede observar cómo al doblar la cantidad de fosfato soportado en el material, la liberación de calor baja casi a niveles de los que presenta la muestra de EVA-ATH (**Fig. 6.21**). Adicionalmente, se observa que el comportamiento del compuesto empieza a cambiar, con respecto al que presenta el nanocompuesto 12FS, hacia un comportamiento más retardante, aumentando el tiempo de quemado desde 800 s hasta casi 1200 s.

Teniendo en cuenta que las cargas de ATH habitualmente empleadas son del orden del 50 %, esto supondría que cargando al polímero con un 25 % de fosfato soportado, se obtendrían comportamientos similares de retardo de la llama a los obtenidos cargando con el doble de cantidad de ATH.

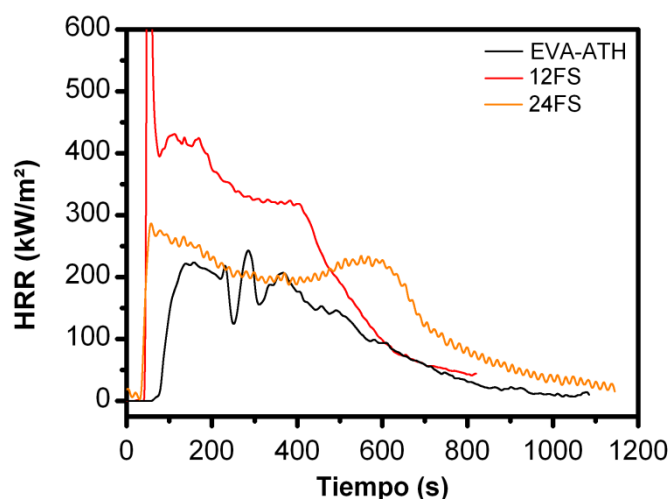


Figura 6.21. Curvas de velocidad de calor liberado (HRR) de los compuestos 24FS, 24FS-ATH y 24FS-ATH-FA y del compuesto EVA-ATH tomado como referencia.

En cuanto a las propiedades ignífugas (**Tabla 6.12**), sigue observándose que los peores valores son encontrados para la muestra que contiene como único aditivo retardante de llama el fosfato soportado sobre sepiolita. De las tres muestras comparadas, es la que menor tiempo de ignición presenta (37 s) y mayores valores de THR y HRR (160 MJ/m^2 y 290 kW/m^2 respectivamente). El tiempo de ignición y el pico de liberación de calor mejoran, tanto en el compuesto de 24SF+ATH como en el que adicionalmente contiene fosfato amónico. El valor de liberación total de calor, en el caso de añadir fosfato amónico, empeora con respecto al material que no lo contiene y, en ambos casos, se sigue estando por encima del valor que presenta el material de referencia.

Tabla 6.10. Propiedades ignífugas de los nanocompuestos 24FS, 24FS-ATH, 24FS-ATH-FA y de la referencia EVA-ATH.

	$t_{\text{ign}} \text{ (s)}$	THR (MJ/m^2)	PHRR (KW/m^2)
EVA-ATH	50	104 ± 5	221 ± 15
24FS	37	160 ± 6	290 ± 18
24SF-ATH	58	111 ± 5	125 ± 6
24SF-ATH-FA	61	135 ± 6	159 ± 7

Como se recoge en la **figura 6.22**, correspondiente a las fotografías de las cenizas obtenidas después del ensayo de cono calorimétrico de los materiales compuestos 24SF-ATH y 24SF-ATH-FA, la muestra que contiene fosfato soportado y ATH está muy deteriorada, presentando un gran número de grietas que hacen que la pieza se encuentre muy fragmentada. La muestra que contiene adicionalmente fosfato amónico se presenta en una sola pieza.

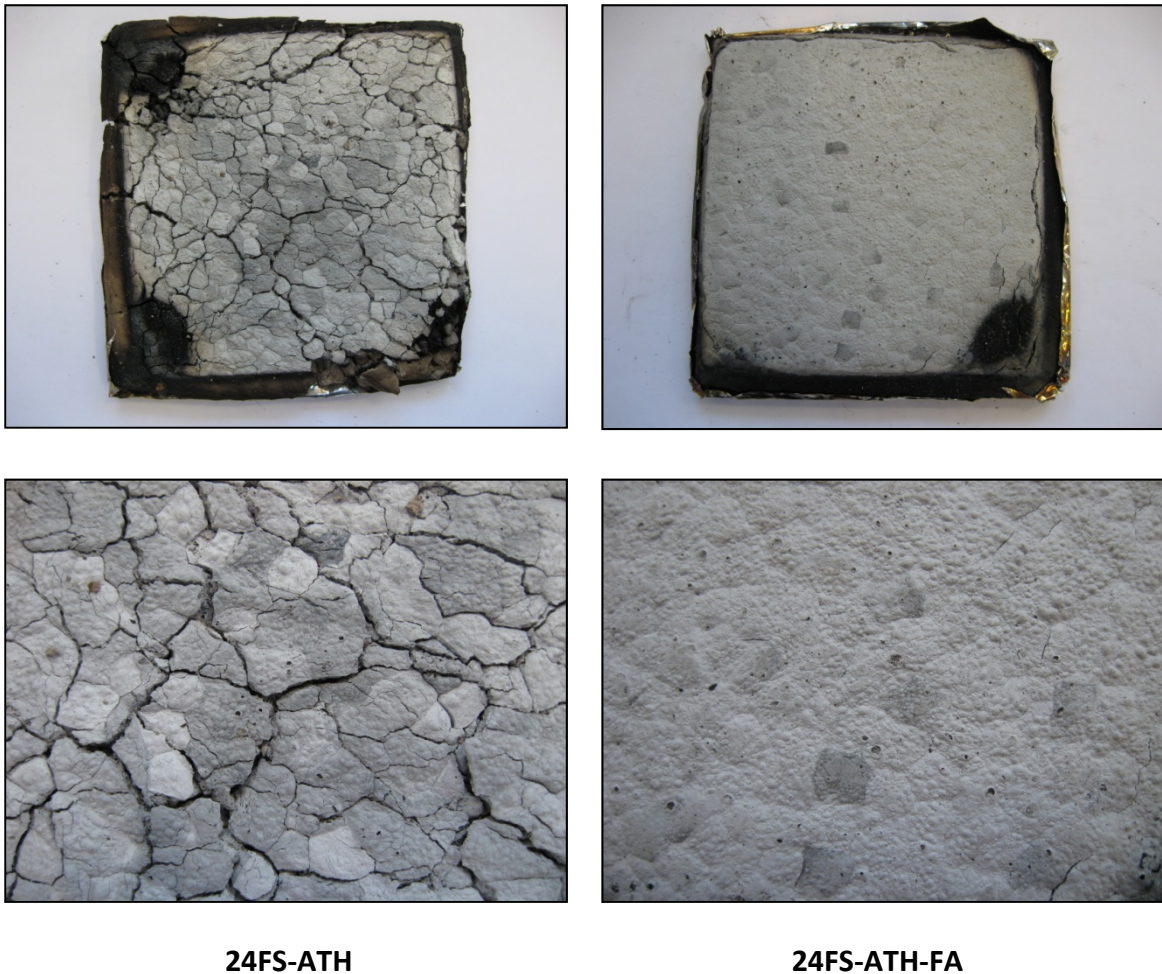


Figura 6.22. Fotografías de las cenizas obtenidas después del ensayo de cono calorimétrico de los materiales compuestos 24SF-ATH y 24SF-ATH-FA.

Si se observan los detalles de las dos capas de carbonilla se puede ver cómo la muestra 24SF-ATH presenta un elevado número de grietas pero apenas presenta burbujas, lo que indicaría el material es bastante rígido y apenas puede deformar antes de romper, al contrario que el que contiene FA en el que apenas se distinguen grietas y sí

se observa una gran cantidad de burbujas de pequeño tamaño. El hecho de que en este caso aparezcan tantas burbujas en lugar de grietas indicaría que el material presenta un comportamiento plástico, generado por la fase líquida que forma el fosfato amónico, el cual presenta un punto de fusión muy bajo (190 °C), siendo capaz de deformarse y que por tanto se dificulte su fragmentación.

Tal y como se ha visto en este bloque, la incorporación del fosfato amónico no mejora las propiedades ignífugas del material si se compara con el material compuesto que no lo contiene. Los valores tanto de THR como del pico de HRR son mayores que los que presentan el compuesto que contiene fosfato soportado y ATH como cargas retardantes de llama (muestras 12FS y 24FS-ATH).

Lo que efectivamente sí se mejora con la incorporación del fosfato amónico es la estabilidad de la capa de carbonilla. La incorporación de este aditivo permite que el material se deforme plásticamente y se generen burbujas de pequeño tamaño por las cuales se puedan liberen los gases y no se fragmente como ocurre en el material que no contiene este tipo de fosfato.

De todos modos, parece que la incorporación de un 24 % de fosfato soportado sobre sepiolita es una carga demasiado alta si se compara con la muestra 12FS-ATH en la cual se observó una superficie mucho menos deteriorada (**Fig. 6.13**). El aumento en la carga de fosfato soportado se traduce en un aumento de la rigidez del material durante su calentamiento, el cual provoca un aumento de las grietas generadas que ocasionan una disminución de la estabilidad de la capa de carbonilla formada, a pesar de que, como se ha comentado, se alcanzan comportamientos de retardo de llama similares a los observados para la muestra de referencia EVA-ATH.

6.4.1.4. Consideraciones parciales.

Los fosfatos de aluminio soportados sobre sepiolita, cuyas síntesis y caracterización se han estudiado en el capítulo 5, se han incorporado a polímeros basados en EVA como aditivos retardantes de llama y se ha visto cómo afecta esta incorporación a las propiedades mecánicas e ignífugas, así como a la estabilidad del residuo formado al finalizar el ensayo de cono calorimétrico.

El empleo del fosfato soportado no logra, por sí solo, mejorar las propiedades ignífugas del material. Se vuelve necesario emplear adicionalmente una carga retardante convencional como es el hidróxido de aluminio.

El fosfato soportado actúa como fase reforzante del material compuesto presentando mayores valores, tanto de carga como de alargamiento a rotura, que en el caso de incorporar sepiolita sin funcionalizar. La estructura tridimensional generada al tratar térmicamente la sepiolita con fosfato es entonces la responsable de la mejora de estas propiedades mecánicas.

Esta estructura generada durante el calentamiento mejora también la estabilidad de la capa de carbonilla, permitiendo que se generen poros de pequeño tamaño por los cuales se puedan liberar los gases pero que no permiten la entrada del fuego.

El contenido en Na, afecta también a esta capa de carbonilla generada, debido a que la generación de fase líquida implica que la superficie se cierre y no se permita por tanto la liberación de los gases necesaria.

Las propiedades ignífugas de los materiales que contienen ATH y fosfato ácido de aluminio soportado sobre sepiolita mejoran de manera significativa, encontrándose que efectivamente existe una sinergia entre las propiedades de ambos aditivos retardantes de llama.

La incorporación de un tercer aditivo, como puede ser el polifosfato amónico, no es capaz de mejorar las propiedades ignífugas que proporciona la sinergia entre el ATH y

el fosfato soportado, aunque sí se encuentran mejoras en la estabilidad de la capa de carbonilla formada.

6.5. Aplicación industrial: Desarrollo de cables especiales con propiedades retardantes de llama.

Fruto del trabajo desarrollado en el marco del proyecto CENIT-DOMINO, se consiguieron desarrollar cables especiales con características retardantes de llama.

La sociedad Grupo General Cable Sistemas S.A solicitó una patente española que lleva por título "COMPOSICIÓN CERAMIFICABLE PARA CABLES DE ENERGÍA Y/O TELECOMUNICACIONES". N° solicitud: 201132090.

El fosfato soportado sobre sepiolita ha dado lugar a dos aproximaciones, una de ellas basada en la ceramificación y la otra en la ignifugación.

La aproximación ceramificable, para aplicaciones en telecomunicaciones implica que el material conductor se recubra del nanocompuesto el cual, en presencia de una llama, deje protegido el conductor con el fin de que siga funcionando.

En la **figura 6.23** se presentan las fotografías de dos secciones de cable recubierto únicamente con una formulación polimérica que contiene fosfato soportado calcinados a 600 y 900 °C. A 600 °C se observa como ya se va formando el recubrimiento que aísla los hilos de cobre, que como se observa apenas se encuentran afectados por el tratamiento térmico. La coloración oscura indica que aun no se ha liberado toda la materia orgánica presente.

En el caso del cable calcinado a 900 °C se observa mejor el recubrimiento, el cual ya sólo está formado por aditivos inorgánicos, como se deriva de la coloración blanca que presenta. Como se puede observar, a pesar de que los hilos de cobre sí se han visto más afectados, no se han fundido completamente, lo que supone que el recubrimiento habría aislado bastante bien la parte conductora.

Cabe decir que con el fin de mantener la estructura de ceniza, se calcinaron secciones de cable directamente. Debido a esto, se supone que el interior del cable se encuentra más afectado debido a que la parte por la cual se cortaron las piezas estaba totalmente desprotegida.

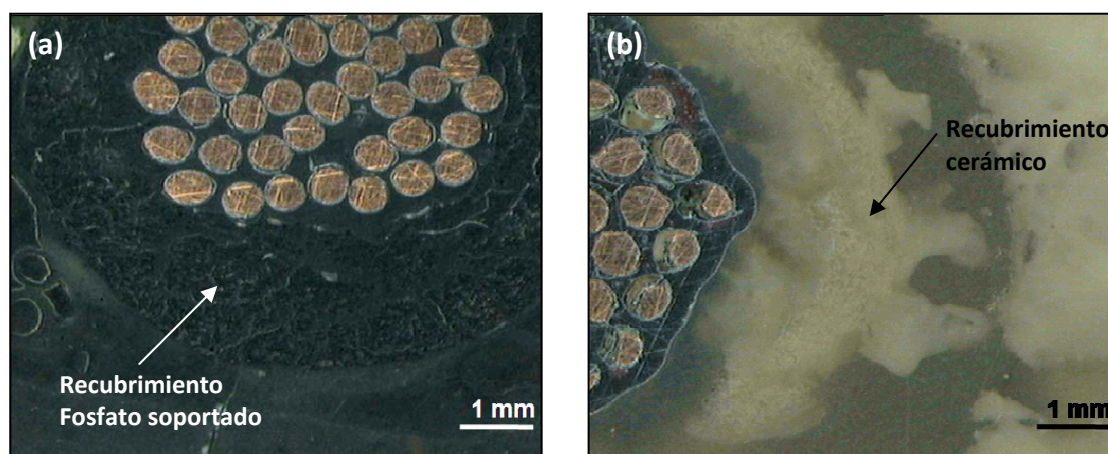


Figura 6.23. Fotografías de dos secciones de cable recubierto únicamente con una formulación polimérica que contiene fosfato soportado calcinados (a) a 600 °C y (b) a 900 °C.

La segunda aproximación, la ignifugable, se está empleando ya en la industria ferroviaria. Estos cables, además de ser resistentes al fuego, no propagan el incendio y cumplen con las normas internacionales más estrictas. No incluyen halógenos en su composición, presentan una baja emisión de humos durante la combustión, no propagan las llamas y no emiten humos ni gases tóxicos en caso de incendio. Las pruebas de resistencia al fuego son las más relevantes en estos cables, puesto que dichos ensayos garantizan el funcionamiento de los cables durante el incendio*.

En la **figura 6.24a** se presentan las fotografías de un cable de este tipo que contiene fosfato soportado sobre sepiolita en la cubierta externa. En la **figura 6.24b** se presenta el aspecto del cable después de ser sometido a ensayos de fuego. Como se puede observar, la cubierta aguanta bastante bien el ensayo de fuego, formándose una capa protectora que protege el interior del cable.

* Información proporcionada por General Cable S.A.

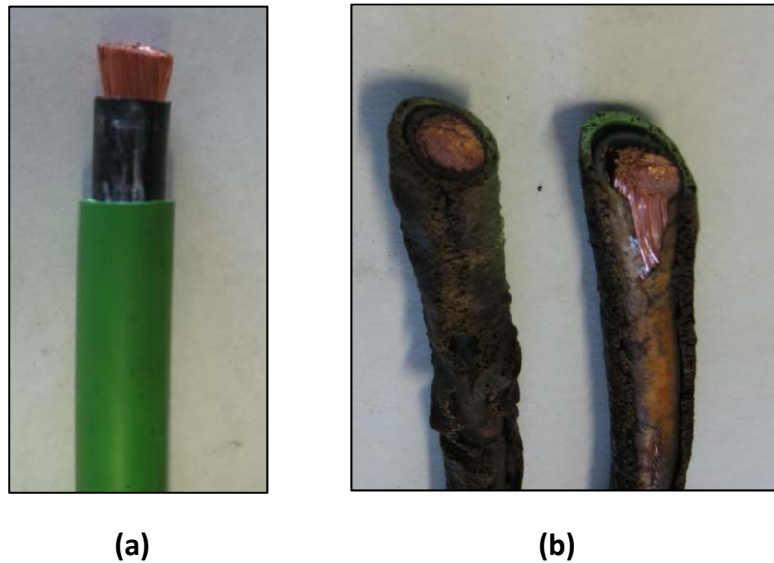


Figura 6.24. Fotografía de un cable fabricado empleando fosfato soportado como aditivo retardante de llama en la composición de la cubierta externa.

Con el fin de estudiar cómo evoluciona la cubierta del cable con la temperatura, ésta se calcinó a 400, 700 y 900 °C. En la **figura 6.25** se presentan los discos de la cubierta calcinados y se comparan con el del cable en verde. Como se puede observar, los tres residuos mantienen su integridad y permanecen de una pieza. La coloración gris de la muestra calcinada a 400 °C se debe a la materia orgánica que no ha terminado de liberarse. A 700 y 900 °C la cubierta está ya formada únicamente por materia inorgánica. El hinchamiento que se observa en las muestras calcinadas se debe a la liberación de los gases ocluidos en el interior.

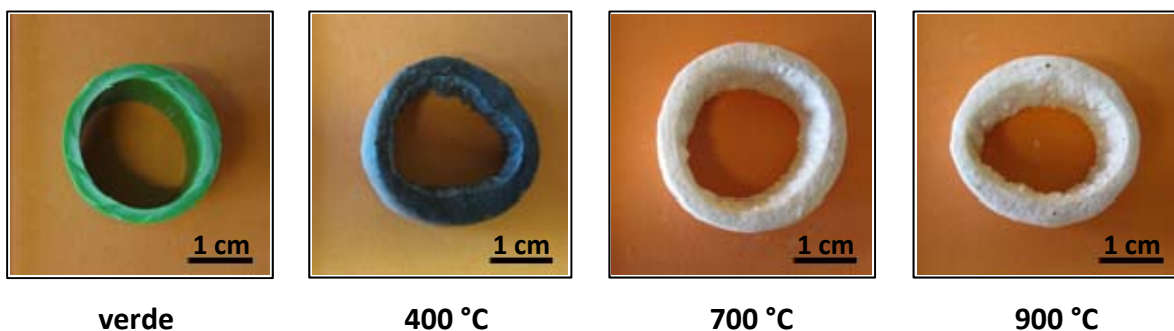


Figura 6.25. Fotografías de los discos de la cubierta del cable en verde y calcinados a 400, 700 y 900 °C.

Las curvas de porosimetría de mercurio realizadas a las muestras calcinadas a 400, 700 y 900 °C se presentan en la **figura 6.26**. Los datos de porosidad corroboran el comportamiento observado en el composite que se ha discutido con mayor detalle (12FS-ATH). La porosidad que se observa a 400 °C se mantiene en la muestra calcinada a 700 °C. Además, al aumentar la temperatura hasta 900 °C, aumenta la el volumen de poros y aparece una parte de porosidad a tamaños de poros inferiores a 20 nm. Estos datos, siguen la tendencia mostrada en el nanocomposite 12FS-ATH ensayado.

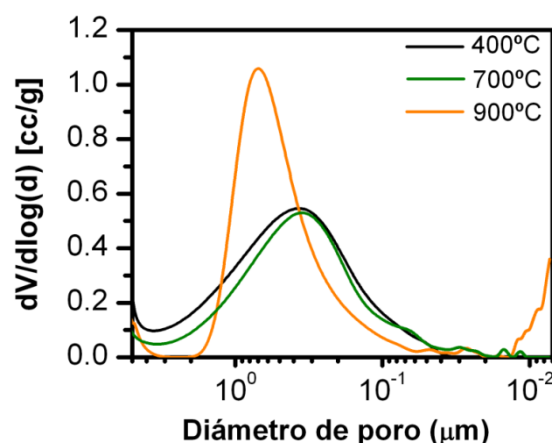


Figura 6.26. Distribución de los tamaños de poro dentro del rango de 5 a 0.007 μm de la cubierta del cable calcinada a 400, 700 y 900 °C.

Tabla 6.11. Tamaño medio de poro y distribución de la porosidad en el rango de tamaños de poro de 2.43 -0.005 μm de la cubierta del cable calcinada a 400, 700 y 900 °C.

	ϕ_m (μm) (2.43 -0.005)	V (cc/g)
Cable 400°C	0.41	0.55
Cable 700°C	0.36	0.49
Cable 900°C	0.57	0.61

En la **figura 6.27**, se presenta una micrografía obtenida mediante MEB del residuo del recubrimiento del cable calcinado a 900 °C. En la micrografía se distinguen las partículas de ATH y el entramado formado por el fosfato soportado sobre sepiolita.

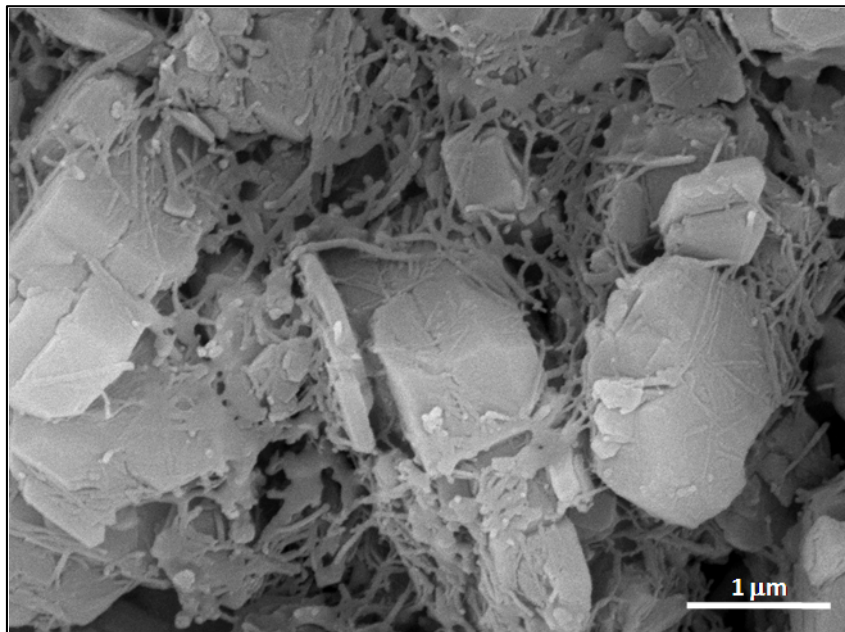


Figura 4.27. Micrografía obtenida mediante MEB del residuo del recubrimiento del cable calcinado a 900 °C.

6.6. Bibliografía.

- [1] S.V. Levchik "Introduction to flame retardancy and polymer flammability." *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, 1-29 **2007**
- [2] G. Beyer "Flame retardancy of nanocomposites based on organoclays and carbon nanotubes with aluminium trihydrate." *Polymers for Advanced Technologies*, [17] 4 218-225 **2006**
- [3] C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots, B. Gilbert, A. Bernard & G. Beyer "Toward the understanding of the thermal degradation of commercially available fire-resistant cable." *Materials Letters*, [46] 2-3 160-168 **2000**
- [4] T.R. Hull, D. Price, Y. Liu, C.L. Wills & J. Brady "An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials." *Polymer Degradation and Stability*, [82] 2 365-371 **2003**
- [5] J. Zilberman, T.R. Hull, D. Price, G.J. Milnes & F. Keen "Flame retardancy of some ethylene-vinyl acetate copolymer based formulations." *Fire and Materials*, [24] 3 159-164 **2000**
- [6] M. Cárdenas, D. García-López, I. Gobernado-Mitre, J. Merino, J. Pastor, J. Martínez, J. Barbeta & D. Calveras "Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites-Effect of particle size and surface treatment of ATH filler." *Polymer Degradation and Stability*, [93] 11 2032-2037 **2008**
- [7] J. Zhang, J. Hereid, M. Hagen, D. Bakirtzis, M.A. Delichatsios, A. Fina, A. Castrovinci, G. Camino, F. Samyn & S. Bourbigot "Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE." *Fire Safety Journal*, [44] 4 504-513 **2009**
- [8] T. Chuang, W. Guo, K. Cheng, S. Chen, H. Wang & Y. Yen "Thermal Properties and Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Montmorillonite/Polyethylene Nanocomposites with Flame Retardants." *Journal of Polymer Research*, [11] 3 169-174 **2004**
- [9] A.B. Morgan "Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems." *Polymers for Advanced Technologies*, [17] 4 206-217 **2006**
- [10] N.H. Huang "Synergistic flame retardant effects between sepiolite and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate (EVA) matrix." *eXPRESS Polymer Letters*, [4] 4 227-233 **2010**
- [11] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. López-Cuesta & P. Dubois "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites." *Materials Science and Engineering: R: Reports*, [63] 3 100-125 **2009**

- [12] B. ScharTEL, M. Bartholmai & U. Knoll "Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites." *Polymers for Advanced Technologies*, [17] 772-777 **2006**
- [13] P. Kiliaris & C.D. Papaspyrides "Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy." *Progress in Polymer Science*, [35] 7 902-958 **2010**
- [14] G. Beyer "Nanocomposites offer new way forward for flame retardants." *Plastics Additives & Compounding*, October 32-35 **2005**
- [15] G. Beyer "Nanocomposites-a new class of flame retardants." *Plastics, Additives and Compounding*, [11] 2 16-21 **2009**
- [16] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui & G. Camino "Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites." *Chemistry of Materials*, [14] 2 881-887 **2002**
- [17] X. Wu, L. Wang, C. Wu, J. Yu, L. X, L. Xie, G. Wang & P. Jiang "Influence of char residues on flammability of EVA/EG, EVA/NG, EVA/GO composites." *Polymer Degradation and Stability*, [97] 54-63 **2012**
- [18] L. Wang, B. Li, X. Zhang, C. Chen & F. Zhang "Effect of intercalated anions on the performance of Ni-Al LDH nanofiller of ethylene vinyl acetate composites." *Applied Clay Science*, [56] 110-119 **2012**
- [19] C. Jiao & X. Chen "Influence of Fumed Silica on the Flame-Retardant Properties of Ethylene Vinyl Acetate / Aluminum Hydroxide Composites." *Journal of Applied Polymer Science*, [120] 1285-1289 **2010**
- [20] X. Wu, L. Wang, C. Wu, G. Wang & P. Jiang "Flammability of EVA/IFR (APP/PER/ZB System) and EVA/IFR/Synergist (CaCO₃, NG, and EG) Composites." *Journal of Applied Polymer Science*, [DOI 10.100] **2012**
- [21] A. Fina & G. Camino "Ignition mechanisms in polymers and polymer nanocomposites." *Polymers for Advanced Technologies*, [22] 7 1147-1155 **2011**
- [22] G. Camino, R. Sgobbi, A. Zaopo, S. Colombier & C. Scelza "Investigation of flame retardancy in EVA." *Fire and Materials*, [24] 2 85-90 **2000**
- [23] D. Tabuani, S. Ceccia & G. Camino "Polypropylene Nanocomposites, Study of the Influence of the Nanofiller Nature on Morphology and Material Properties." *Macromolecular Symposia*, [301] 1 114-127 **2011**
- [24] A. Riva, G. Camino, L. Fomperie & P. Amigouët "Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions." *Polymer Degradation and Stability*, [82] 2 341-346 **2003**

[25] O. Schacker "Compounding with ammonium polyphosphate-based flame retardants." *Plastics Additives & Compounding*, April **2002**

[26] C. Zhao, Y. Liu, D. Wang & Y. Wang "Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol)." *Polymer Degradation and Stability*, [93] 7 1323-1331 **2008**

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se han estudiado los parámetros que afectan a la síntesis de los fosfatos ácidos de aluminio mediante precipitación homogénea, para posteriormente ser sintetizados de manera heterogénea, sobre un soporte arcilloso, con el fin de controlar el tamaño y la dispersión de las nanopartículas formadas. Por último, se ha estudiado el efecto que tiene el fosfato soportado, al incorporarlo en una matriz polimérica, sobre las propiedades mecánicas e ignífugas.

Es preciso indicar que este trabajo de investigación ha dado lugar a una patente sobre el proceso de precipitación de los fosfatos ácidos sobre arcillas. Indicar también que ha dado lugar al desarrollo de un tipo de cables eléctricos especiales con protección frente al fuego.

Las principales conclusiones que se extraen de este trabajo son:

- El estudio de las condiciones de precipitación (pH, tiempo de envejecimiento, agente precipitante y concentraciones de las especies) ha permitido conocer como éstas influyen en las características de los productos y diseñar la síntesis de fosfatos ácidos de aluminio de carácter nanométrico y amorfo para aplicaciones en sistemas retardantes de llama.
- Del mismo modo, las condiciones de precipitación que se han establecido permiten obtener fosfatos con diferente grado de acidez, cristalinidad y tamaño en función de las aplicaciones finales.
- La síntesis heterogénea de fosfatos ácidos de aluminio sobre sepiolita permite controlar el tamaño y la dispersión de los agregados de las nanopartículas obtenidas.
- El fosfato soportado evoluciona con la temperatura, mediante un mecanismo de migración-coalescencia, hacia la formación de un recubrimiento cerámico homogéneo de fosfato sobre la sepiolita, formando una estructura tridimensional de sepiolita-fosfato.

- La incorporación del fosfato soportado a materiales compuestos basados en EVA produce una importante mejora en las propiedades ignífugas del material, así como en la estabilidad de la capa de carbonilla formada durante el quemado, la cual se debe al carácter ceramificable de este fosfato soportado.
- Este trabajo de investigación ha dado lugar al desarrollo de un tipo de cables eléctricos especiales, con protección frente al fuego que están ya siendo empleados en la industria ferroviaria.

